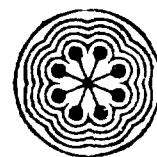


INIR-IX--065



MX98A0060

# VIII SEMINARIO IMP-IIIE-ININ SOBRE ESPECIALIDADES TECNOLOGICAS



ININ

## MESA 10 CIENCIAS DE LA TIERRA

Instituto de Investigaciones Eléctricas  
Cuernavaca, Mor. a 26 de junio de 1996

R



# MÉTODOS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS PARA CARACTERIZACIÓN DE LAS FUENTES CONTAMINANTES EN LLUVIA

MAHENDRA P. VERMA

Geotermia, Instituto de Investigaciones Electricas.  
Apartado Postal 1-475, Cuernavaca 62001, Morelos, México.

## RESUMEN

La formación de lluvia ácida esta relacionada con la contaminación industrial. El estudio químico e isotópico de la distribución espacial y temporal de la acidez en la lluvia da la información acerca de la fuente de acidez. Las especies predominantes en las lluvias ácidas son nitrato y sulfato. Para monitoreo de las lluvias se requiere la determinación de las especies anionicas tales como  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  y pH. Así se analizan las cationes;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  para determinar la calidad de análisis. Todas las especies pueden ser determinadas con suficiente exactitud, excepto  $\text{HCO}_3^-$  por equipos modernos tales como cromatógrafo líquido, absorción atómica, etc. La concentración de  $\text{HCO}_3^-$  se determina por métodos tradicionales de titulación ácido-base. En este trabajo se presentan los conceptos fundamentales del método de titulación para las muestras que contienen baja alcalinidad (especies carbonicas) como las aguas de lluvia. Así se presenta una panorama general sobre los métodos isotópicos para la caracterización de origen de las fuentes contaminantes en la lluvia.

## 1. INTRODUCCION

La lluvia ácida es uno de los problemas ambientales más significativos, debido a que afecta el desarrollo forestal, la agricultura, los recursos acuáticos, así como la salud humana. La lluvia que se forma en una atmósfera limpia generalmente tiene cierta acidez causada por la disolución de  $\text{CO}_2$  atmosférico. Este proceso ocasiona que el pH del agua de lluvia tenga valor en el rango de 5-5.6 (Figura 1). Esta ligera acidez se produce por causa del bióxido de carbono que se presenta en la atmósfera, en forma de ácido carbónico. La industrialización ha provocado la emisión de sustancias tóxicas a la atmósfera. Entre las más importantes se encuentran, los hidrocarburos, monóxido de carbono, bióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, compuestos con elementos metálicos, etc. Algunos de estos contaminantes, en particular los óxidos de azufre y nitrógeno, en presencia de humedad atmosférica dan lugar a reacciones químicas que producen ácidos, principalmente sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), originando así, uno de los problemas ambientales de las grandes urbes, las precipitaciones ácidas comunmente denominadas lluvia ácida. Este proceso origina un decremento del pH hasta valores en el rango de 5-3 y en algunos casos puede ser menor. Los daños ocasionados a la salud humana y al medio ambiente han sido una preocupación constante en el mundo entero. Por lo que, se han dedicado enormes esfuerzos para conocer las causas de la formación de las lluvias ácidas y los mecanismos para reducir las mismas.

Cabe señalar que el primer país que se preocupó por esta problemática fue Holanda en la década de los 40's. Ellos mejoraron sus procesos industriales, sin que mejorara la calidad de las lluvias. Un estudio posterior sobre la distribución espacial de las lluvias indicó que la acidez fue provocada por las industrias de los países cercanos. Esta experiencia deja entrever que para el estudio de las lluvias ácidas se requiere desarrollar proyectos que involucren los siguientes pasos: *i. determinar la acidez en las lluvias (pH y componentes químicos que producen acidez); ii. estudiar la distribución espacial de la acidez; iii. localizar las posibles fuentes de la acidez y iv. entender y desarrollar el mecanismo de las reacciones que dan origen a la acidez.*

La industrialización moderna esta directamente relacionada con el consumo global de energía; y la generación de la energía es acompañada por la contaminación ambiental. Desde la era de la revolución industrial el humano ha incrementado los contenidos de componentes menores de la atmósfera del planeta, tales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$ , CFC (clorofluoro-carbon),  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , etc. Como ha sido mencionado

anteriormente, la acidez en la lluvia es ocasionada fundamentalmente por dos especies ( $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ ), lo cuales pueden ser producidos por proceso de óxido-reducción de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  (para formar  $\text{SO}_4^{2-}$ ) y  $\text{NO}_x$  (para dar  $\text{NO}_3^-$ ). La acidez de lluvia referida como exceso del catión hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) es normalmente balanceada por los aniones mayores de sulfato, nitrato, bicarbonato y cloruro. La distribución espacial y temporal de las concentraciones químicas e isotópicas pueden usarse para definir la fuente de acidez en las lluvias (Verma 1995).

Hay muy pocos estudios para monitoreo de las lluvias en México. Se han reportado la presencia de acidez en las lluvias en la Cd. de México y zona aledaña en los años 1980 (Baez et al, 1986; Páramo et al, 1987 y García et al, 1993). La caracterización estaba básicamente basada sobre la medición del pH en las lluvias. En el monitoreo químico de las lluvias se contempla la determinación de los componentes químicos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , y  $\text{HCO}_3^-$ , así como pH en el sitio y en el laboratorio. Así mismo se analizarán los cationes mayores,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en algunas muestras, para controlar la calidad de los análisis. El análisis de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , y  $\text{HCO}_3^-$  se efectúa por cromatógrafo líquido, mientras  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  se analizan por absorción atómica. Además la alcalinidad (especies carbonicas;  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) se miden por métodos tradicionales de la titulación ácido-base, lo que ocasiona mayor errores el cálculo de balance de carga. En este trabajo se presentan los conceptos fundamentales de la matemática de la titulación ácido-base. Así se demuestra el método de gran titulación para determinar alcalinidad en muestras de baja concentración como la de las lluvias.

## 2. CONTAMINANTES APORTADOS POR LA EXPLOTACION GEOTERMICA:

El desarrollo moderno está directamente relacionado con el consumo global de energía, y la producción de energía provoca ciertos niveles de contaminación ambiental. La Comisión Federal de Electricidad (CFE) está consciente del reto de generar energía eléctrica con la mínima degradación ambiental, por lo que promueve el uso de las fuentes alternas como la Geotermia renovando la tecnología de generación. El fluido geotérmico extraído a la superficie por medio de un pozo se separa en vapor y líquido a una presión específica. El vapor se utiliza para generar la energía eléctrica y el agua separada se almacena en la superficie para su reinyección posterior. Durante estos procesos también se emiten un poco de gases a la atmósfera tales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , etc. La CFE está realizando diversos tipos de estudios para protección del medio ambiente y así mejorar la tecnología de generación de energía eléctrica por medio de fuentes geotérmicas. Dentro de estos estudios se contemplan el monitoreo químico e isotópico de los acuíferos someros y la distribución de gases emitidos a la atmósfera como  $\text{H}_2\text{S}$  en la zona. Estos estudios han demostrado que la geotermia es una de las fuentes limpias para generar energía. La cantidad de los gases emitidos casi no tienen efectos sobre la degradación de la atmósfera y las lluvias. Sin embargo, la CFE realiza esfuerzos para medir la calidad de la atmósfera y las lluvias alrededor de los sistemas geotérmicos. Esto permite un estricto control ambiental.

México es uno de los países que contienen enorme capacidad de recursos geotérmicos debido a sus marcos tectónicos. Actualmente, existen tres campos geotérmicos, los cuales contienen una capacidad de generación de 753 MWe. El campo geotérmico de Los Azufres está localizado a 200 km al sur de la Cd. de México, y produce 98 MWe. En base a un estudio previo realizado por CFE en 1993, se planeó un estudio extensivo para caracterizar y determinar el grado y las posibles fuentes de la acidez.

Goddard y Goddard (1990) presentaron un estudio comparativo de las emisiones contaminantes emitidas por los sistemas de generación de electricidad, usando diferentes tipos de combustibles tales como carbón, aceite (petróleo), gas natural, fluidos geotérmicos, etc. Utilizando los datos de este estudio graficamos los gases emitidos (tales como:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_x$ ) en la atmósfera por diferentes fuentes de energía (Figura 2). El estudio demuestra que la energía geotérmica es un recurso relativamente limpio.

## 3. QUIMICA DE SISTEMA CARBONICO

Como se ha mencionado anteriormente, el efecto de alteración de contenido de los componentes menores de atmósfera han modificado las condiciones climatológicas enormemente. El ciclo de  $\text{CO}_2$  se ha alterado por

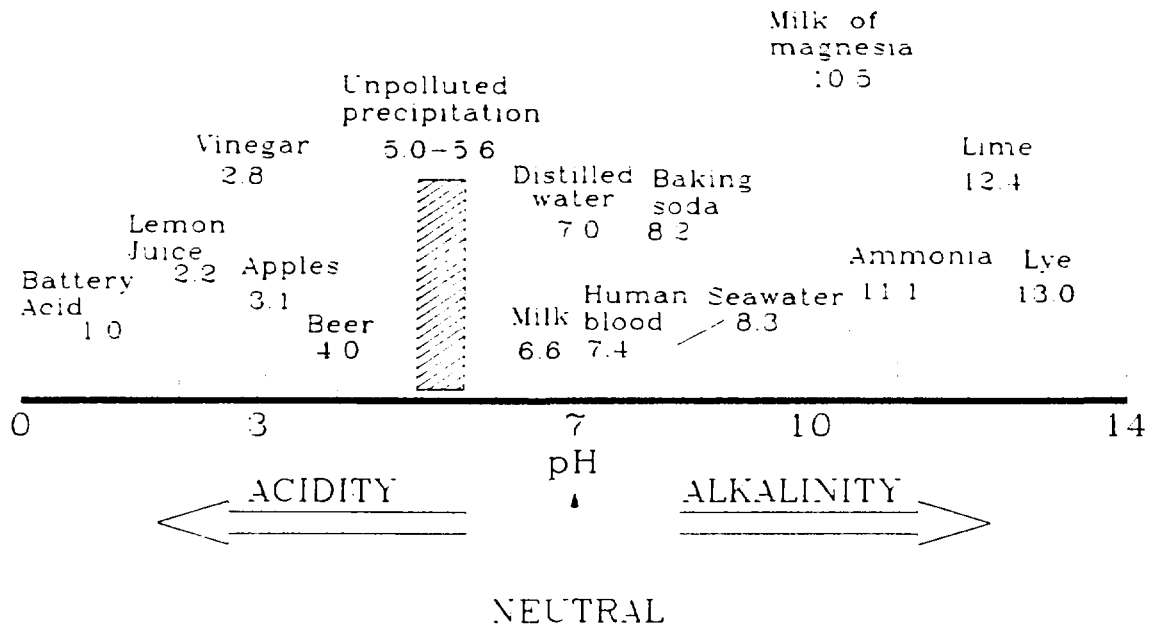


Figure 1: The pH values of some common substances (from Elson, 1992)

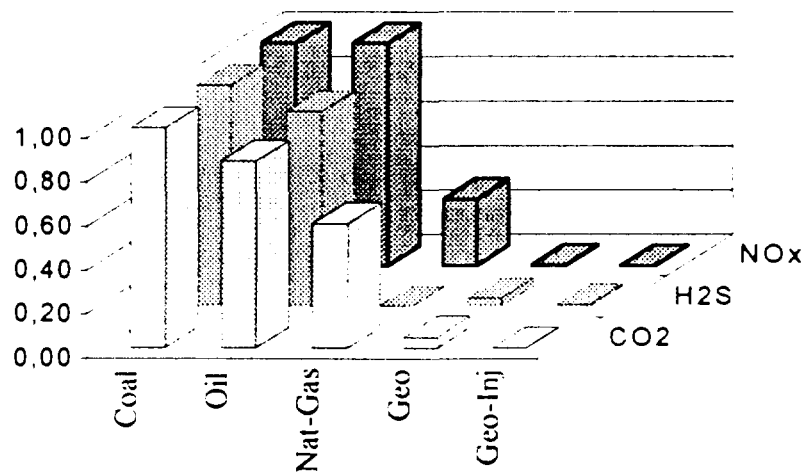


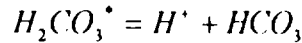
Figura 2: La concentración relativa de gases (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y NO<sub>x</sub>) emitidas por diferentes tipos de combustible durante la generación de energía eléctrica (modificado de Goddard y Goddard, 1990)

actividades humanas tales como combustión de combustibles fosiles y deforestación. La consecuencia de esto ha aumentado notablemente la concentración de  $CO_2$  en la atmósfera.

La química de sistema carbonico esta documentada ampliamente en los libros de texto (Stumm and Morgan, 1981 y Pankow, 1994). En este trabajo presenta un resumen relevante sobre estos conceptos.

El  $CO_2$  disuelto en el agua existe en forma  $CO_{2(ac)}$ , y  $H_2CO_3$ . El  $CO_2$  mismo, no es ácido o base, pero cuando en ácido carbonico  $H_2CO_3$  disocia, el  $CO_2$  se convierte en ácido carbonico. De este modo en las reacciones de ácido-base la suma de  $CO_2$  y  $H_2CO_3$  se considerará como acido no disociado y se representa con un especies hipotetica  $H_2CO_3^*$ . Así en un solución de  $CO_2$  en agua contiene cinco especies tales como  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  y  $H_2CO_3^*$ . Para definir el sistema completamente se requiere cinco ecuaciones.

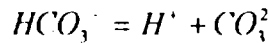
El ácido  $H_2CO_3^*$  se disocia en los iones bicarbonato e hidronio como lo muestran las reacciones siguientes:



La constante de equilibrio es la siguiente:

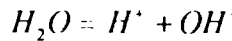
$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad \dots 1$$

El ion bicarbonato se disocia formado ion carbonato



$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \dots 2$$

En todas las soluciones acuosas existe la disociación de agua



$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \dots 3$$

El balance de masa para las especies carbonicas

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad \dots 4$$

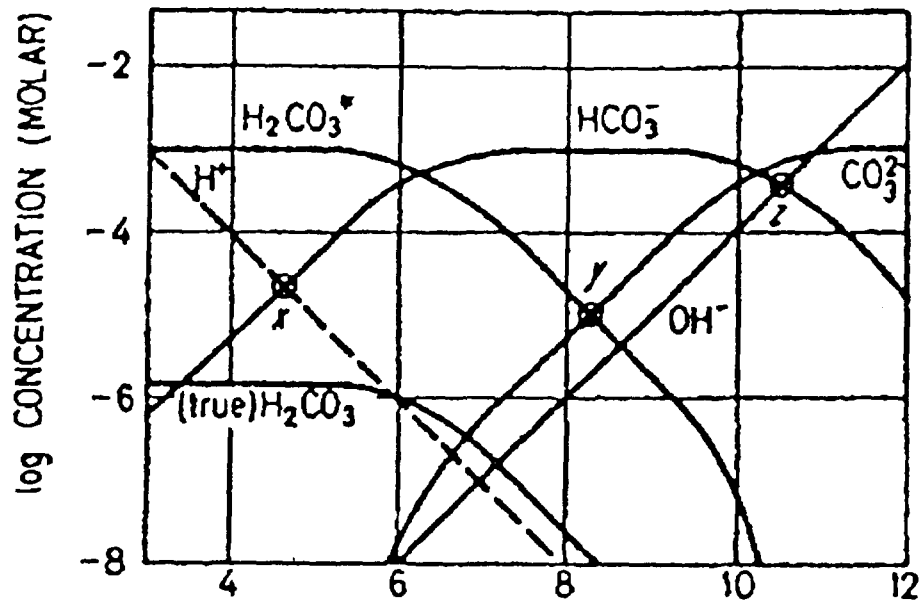
El balance de protones para la solución de ácido carbonico

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad \dots 5$$

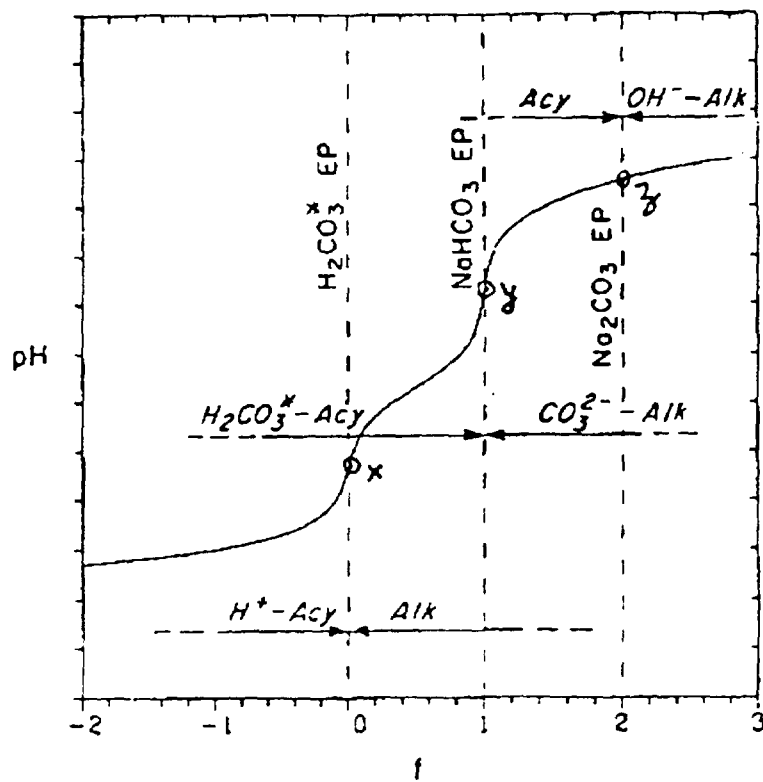
Se puede obtener la ecuación para ion hidronio por las ecuaciones 1 a 5

$$[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + (K_1K_2 - C_TK_1 - K_w)[H^+]^2 - (K_1K_w + 2C_TK_1K_2)[H^+] - K_1K_2K_w = 0 \quad \dots 6$$

Para una concentración  $C_T$  dada, esta ecuación puede resolverse para ion hidrógeno (o pH) por el método de errores y pruebas. Substituyendo el valor de  $[H^+]$  en las ecuaciones 1 a 5 se puede calcular la concentración de todas las especies,  $H_2CO_3^*$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  y  $OH^-$ . Figura 3 demuestra la variación de la concentración de las especies como función del pH para una solución.



a.



b.

Figura 3: Comportamiento de las especies de  $CO_2$  y la curva de titulación.

### 3.1 Determinación de la alcalinidad por "Gran Titulación"

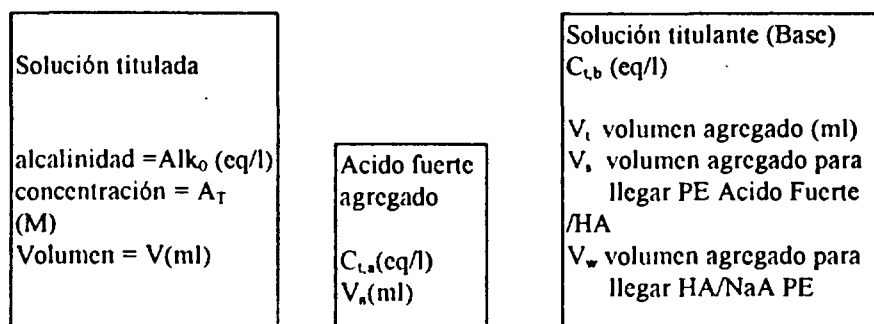
La alcalinidad de una solución es una medida de su capacidad para neutralizar un ácido. No es posible, la titulación de la alcalinidad y las especies carbónicas por el método estándar, debido a que, las muestras de lluvia contienen muy bajo contenido de  $\text{CO}_2$  disuelto. Se presentan los detalles del método de "Gran Titulación" para el análisis de la alcalinidad en las muestras de la lluvia. El método de "Gran titulación" se utiliza para determinar la alcalinidad en un sistema que contiene baja concentración de ácido-base, como en el caso de lluvia. En estos casos no se observa ningún cambio marcado en el pH ni en el punto de inflexión (PI) se presenta en la curva de titulación circundante en el punto equivalente de interés.

En este método se usan los datos de titulación pH contra volumen de titulante para definir:

- Localización del punto equivalente (PE)
- Valores de la constante de disociación K para el ácido conjugado envuelto en la titulación

Un análisis químico-matemático de las expresiones tales como  $H^+ - \text{acy}$ ,  $\text{alk}$  revelan que los datos adyacentes, pero no inmediatos de un punto equivalente PE, pueden ser usados para localizar el PE.

- Un ácido débil y un poco de ácido fuerte (inicial  $f < 0$ )
- Solamente un ácido débil ( $f = 0$ )
- Un ácido débil con un poco de base fuerte ( $f > 0$ )



$F_t$  y PE Acido Fuerte/HA:

Ecuación de balance de protón (EBP) para un solución de HA

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

A cualquier punto de titulación, el producto de  $H^+ - \text{Acy}$  y el volumen total de la solución debe ser igual al producto de  $C_{t,b}$  y el volumen del titulante requerido para la neutralización de  $H^+ - \text{Acy}$ .

$$(V_0 + V_a + V_t)(H^+ - \text{Acy}) = (V_s - V_t)C_{t,b}$$

para  $f < 0$

$$H^+ - \text{Acy} = [H^+] - [A^-] - [OH^-] \cong [H^+]$$

Así

$$(V_0 + V_a + V_t)[H^+] \cong (V_s - V_t)C_{t,b}$$

Si definimos

$$F_1 = \frac{(V_0 + V_a + V_t)10^{-pH}}{(V_s - V_t)C_{t,b}}$$

El valor de  $F_1$  es conocido (calculado) en todos los puntos durante la titulación. Si graficamos  $F_1$  contra  $V_t$ , El valor de  $F_1$  tenderá a cero linealmente con una pendiente de  $-C_{t,b}$ , cuando  $V_t$  tiende a  $V_s$ . Esta ecuación también indica que el gráfico  $F_1$  contra  $V_t$  pasará por el eje X a  $V_t = V_s$ . Así, la localización de esta intersección determinará  $V_s$ .

Así, el ácido fuerte en solución inicial es  $V_s C_{t,b} - V_a C_{t,a}$

$$(C_A - C_B)_0 = -alk_0 = (V_s C_{t,b} - V_a C_{t,a}) / V_0$$

$F_2$  y PE ácido débil /NaA:

El EBP para un solución de NaA es

$$[H^+] + [HA] = [OH^-]$$

Usando este PE, podemos definir

$$acy = [H^+] + [HA] - [OH^-]$$

A cualquier punto de titulación, el producto de  $acy$  y el volumen total de la solución debe ser igual al producto de  $C_{t,b}$  y el volumen del titulante requerido para la neutralización de  $acy$ . Así

$$(V_0 + V_a + V_t)acy = (V_w - V_t)C_{t,b}$$

para el rango  $0 < f < 1$ ,  $[HA]$  será el término dominante en la expresión de  $acy$ .

$$(V_0 + V_a + V_t)[HA] = (V_w - V_t)C_{t,b}$$

El desarrollo de la gran función  $F_2$ , no es tan simple como fue el caso de  $F_1$ . Vamos a poner atención en el punto equivalente HA. Para el PE se define la alcalinidad como

$$alk = [A^-] + [OH^-] - [H^+]$$

A cualquier punto de titulación, el producto de  $alk$  y el volumen total de la solución debe ser igual al producto de  $C_{t,b}$  y el volumen del titulante agregado para producir la alcalinidad.

$$(V_0 + V_a + V_t)alk = (V_t - V_s)C_{t,b}$$

para el rango  $0 < f < 1$ ,  $[A^-]$  será el término dominante en la expresión de  $alk$ . Y utilizando la expresión para la constante de equilibrio para el ácido, tenemos



$$(V_0 + V_a + V_t)[A^-] = (V_w - V_t)C_{t,b} \frac{K}{[H^+]}$$

Si el valor de  $V_s$  es evaluado usando  $F_1$ , todos los términos en el lado izquierdo son conocidos. Así podemos definir la función  $F_2$  como

$$F_2 = \frac{(V_t - V_s)10^{-pH}}{(V_w - V_t)K}$$

El valor de  $F_2$  es conocido (calculado) en todos los puntos durante la titulación. Si graficamos  $F_2$  contra  $V_t$ , el valor de  $F_2$  tenderá a cero linealmente con una pendiente de  $-K$ , cuando  $V_t$  tiende a  $V_w$ . Esta ecuación también indica que el gráfico  $F_2$  contra  $V_t$  pasará por el eje X a  $V_t = V_w$ . Así, la localización de esta intersección determinará  $V_w$ .

Así conociendo  $V_s$  y  $V_w$ , podemos calcular la concentración total inicial del ácido,  $A_{T,0}(M)$ .

$$A_{T,0} = \frac{(V_w - V_s)C_{t,b}}{V_0}$$

### **$F_3$ y PE ácido fuerte/HA:**

La segunda medida de  $V_s$

Reorganizando la ecuación de  $F_2$

$$F_3 = \frac{(V_w - V_t)10^{pH}}{(V_t - V_s)K}$$

El valor de  $F_3$  puede ser calculado en todos los puntos durante la titulación utilizando el valor  $V_w$ . Si graficamos  $F_3$  contra  $V_t$ , el valor de  $F_3$  tenderá a cero linealmente con una pendiente de  $1/K$ , cuando  $V_t$  tiende a  $V_s$ . Esta ecuación también indica que el gráfico  $F_3$  contra  $V_t$  pasará por el eje X a  $V_t = V_s$ . Así, la localización de esta intersección determinará  $V_w$ .

### **$F_4$ y PE ácido débil y NaA:**

Usando la EBP para el PE de ácido débil y NaA, podemos definir

$$OH^- - alk = [OH^-] - [H^+] - [HA]$$

A cualquier punto de titulación, el producto de  $OH^- - alk$  y el volumen total de la solución debe ser igual al producto de  $C_{t,b}$  y el volumen del titulante requerido para la neutralización de  $OH^- - alk$ .

$$(V_0 + V_a + V_t)OH^- - alk = (V_t - V_w)C_{t,b}$$

Para  $f > 1$ ,  $OH^- - alk = [OH^-]$

$$(V_0 + V_a + V_t)[OH^-] = (V_t - V_w)C_{t,b}$$

Definimos la gran función  $F_4$

$$F_4 = \frac{(V_0 + V_a + V_t)10^{pH}}{K_w} = \frac{(V_t - V_w)C_{t,b}}{K_w}$$

El valor de  $F_4$  es conocido (calculado) en todos los puntos durante la titulación. Si graficamos  $F_4$  contra  $V_t$ , el valor de  $F_4$  tenderá a cero linealmente con una pendiente de  $C_{t,b}/K_w$ , cuando  $V_t$  tiende a  $V_w$ . Esta ecuación también indica que el gráfico  $F_4$  contra  $V_t$  pasará por el eje X a  $V_t = V_w$ . Así, la localización de esta intersección determinará  $V_w$ .

### En el caso de $H_2CO_3^*$

Podemos considerar los siguientes volúmenes como:

- $V_s$  -- Volumen agregado para llegar el PE de ácido fuerte/ $H_2CO_3^*$
- $V_m$  -- Volumen agregado para llegar el PE de  $H_2CO_3^*/HCO_3^-$
- $V_w$  -- Volumen agregado para llegar el PE de  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$

Así las funciones pueden ser definidas como:

$$F_1 = (V_0 + V_a + V_t)10^{-pH} = (V_s - V_t)C_{t,b}$$

$$F_2 = (V_t - V_s)10^{-pH} = (V_m - V_t)K_1$$

$$F_3 = (V_t - V_m)10^{-pH} = (V_w - V_t)K_2$$

$$F_4 = \frac{(V_0 + V_a + V_t)10^{pH}}{K_w} = \frac{(V_t - V_w)C_{t,b}}{K_w}$$

$$F_5 = (V_w - V_t)10^{pH} = (V_t - V_w) / K_2$$

$$F_6 = (V_m - V_t)10^{pH} = (V_t - V_s) / K_1$$

Así la alcalinidad y concentración total del ácido carbónico disuelto serán:

$$alk_0 = -(V_s C_{t,b} - V_a C_{t,a})$$

$$A_{T,0} = \frac{(V_m - V_s)C_{t,b}}{V_0}$$

## 4. METODOS ISOTÓPICOS

Para la determinación del contenido isotópico ( $\delta^{18}O$  y  $\delta D$ ) de la lluvia se requieren 100 ml de la muestra de un mes, la cual se obtuvo mezclando cantidades proporcionales de las muestras de la lluvia recolectada diariamente. Paralelamente, se recolectaron 100 l de muestra para análisis isotópico de sulfato disuelto ( $\delta^{18}O$  y  $\delta^{34}S$ ).

Para extraer el  $SO_4^{2-}$  disuelto en los 100 l de muestra, ésta se filtra a través de una columna que contiene bio-resina AX2-8-50. La bio-resina tiene la propiedad de capturar el ion sulfato. De esta forma el sulfato de la muestra queda atrapado en la resina. La liberación del sulfato de la resina se realiza, pasando 100 ml

de una solución de NaCl y después 100 ml de agua destilada a través de la columna. De este modo se queda concentrado el sulfato de 100 l de muestra en una solución de 200 ml. Finalmente, el sulfato se precipita como sulfato de bario agregándose cloruro de bario. El sulfato de bario así obtenido es empleado para el análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$ . Los detalles de la técnica están reportados por Nehring et al (1987).

Las fuentes de azufre en los sulfatos disueltos en la lluvia, son principalmente: i.  $\text{SO}_2$  producido por las industrias, ii.  $\text{H}_2\text{S}$  producido por bacterias anaerobias y iii. partículas no higroscópicas de  $\text{SO}_4^{2-}$  emitidas por el mar. Los contenidos isotópicos de oxígeno-18 y azufre-34 del sulfato pueden predecir las fuentes y los mecanismos de la formación de acidez en las lluvias.

## 5. CONCLUSIONES

Las especies nitrato y sulfato contribuyen a la acidez en la lluvia, pero su concentración no es un indicador confiable de la acidez. Se necesita la determinación de acidez (ó alcalinidad) en las lluvias. Debido a que la lluvia contiene muy baja concentración de especie carbónica total (ó  $\text{CO}_2$  disuelto total), no es posible analizar la alcalinidad por el método de titulación tradicional. Por esta razón, se implementó un procedimiento llamado "Gran Titulación" para la determinación de la alcalinidad (ó acidez) y de la especiación carbónica en las muestras de lluvia.

Para contar con datos confiables, se requiere monitorear los datos químicos e isotópicos de la lluvia en Los Azufres por lo menos durante cinco años. Los métodos isotópicos son de gran utilidad para encontrar las fuentes de las especies químicas disueltas como sulfato en la lluvia. Para esto se necesita un constante monitoreo de la composición isotópica de azufre-34 en diferentes fuentes, tales como, petróleo, fábricas que emitan  $\text{SO}_2$ , fuentes naturales como erupción volcánica en la zona, etc.

Agradecimiento: Este trabajo es parte de los proyectos de cooperación técnica MEX/8/020 y un contrato de investigación no. 8810/RO, financiados por el OIEA, Viena y el proyecto 10288 financiado por la CFE. Así, le agradezco al personal de la CFE por su apoyo en el desarrollo de este trabajo.

## REFERENCES

- Baez A.P., Padilla D.G. and González O.G. (1986) Acid rain over Mexico City Valley and surrounding rural areas. Geof. Inter. Vol. 25, 315-346.
- Elson D.M. (1992), "Atmospheric Pollution: a global problem" Black Well, Great Britain.
- García L., Páramo V.H. and Angel F.C. (1993) Precipitaciones ácidas en el periodo 1987-1991 en el área metropolitana de la Cd. de México. Ciencia y Desarrollo. 31-39.
- Goddard W.B. and Goddard C.B. (1990), "Energy fuel and their contribution to recent global air pollution trends", Geother. Resour. Coun. Trans., Vol. 14, 643-649.
- Nehring N.L., Bowen P.A. and Truesdell A.H. (1977) Techniques for the conversion to carbon dioxide of oxygen from dissolved sulfate in thermal waters. Geothermics, Vol. 5, 63-66.
- Pankow, J.F. (1994) Aquatic Chemistry, Titan Press, Or. USA
- Páramo V.H., Guerrero M.A., Morales M.L., Morales R.E., and Contreras D.B. (1987) Acidez de las precipitaciones en el Distrito Federal. Ciencia y Desarrollo, 59-67.
- Stumm, W., and Morgan, J.J. (1981) Aquatic Chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, 2nd Edition, John Wiley & Sons. N.Y. 780p.
- Verma, M.P. (1995) Isotopic methods to determine rain quality, Actas INAGEQ, vol. 1, 23-27.



# IMPACTO AMBIENTAL EN CAMPOS GEOTERMICOS

**PETER BIRKLE, VICENTE TORRES-RODRIGUEZ, EDUARDO GONZALEZ-  
PARTIDA & MIRNA GUEVARA-GARCIA**

Instituto de Investigaciones Eléctricas, Depto. Geotermia, A.P. 1-475, Cuernacava, Morelos, 62001 México.

## RESUMEN

En general, la explotación de agua y vapor profundo de campos geotérmicos puede causar un potencial de contaminación en la superficie, especialmente por la composición química del agua geotérmica que tiene una alta concentración de minerales, sales y metales pesados. Igualmente, el contenido de  $H_2S$  en el vapor puede afectar a los acuíferos someros y a la atmósfera. Procesos de infiltración de salmueras residuales pueden provocar la dispersión de contaminantes en la zona no saturada del suelo, en los acuíferos someros y en los escurrimientos superficiales.

El estado cuantitativo de la distribución de contaminantes y su factor de riesgo se pueden determinar por varios métodos. De estos, algunos se adoptan de casos de contaminación industrial y urbana con los cuales tienen situaciones análogas, otros son aplicaciones especiales por la naturaleza particular de los fluidos geotérmicos.

La utilización de isótopos estables (Deuterio y  $^{18}O$ ) como trazadores naturales y como indicadores de origen de las aguas permiten conocer las trayectorias y fuentes de los fluidos subterráneos, así como las posibles mezclas entre aguas geotermales y aguas meteóricas. Otros isótopos como el Tritio y el  $^{14}C$  que son inestables, tienen aplicaciones en el fechamiento de aguas, permitiendo diferenciar entre aguas meteóricas, que en general tienen una edad reciente, de las aguas geotérmicas que alcanzan edades de miles de años.

Algunos iones como los cloruros y los fluoruros presentan solubilidades que permiten su registro aún a largas distancias de su fuente. Esta característica los convierte en trazadores químicos naturales para la reconstrucción de las trayectorias de migración de los fluidos geotérmicos naturales, así como para la detección de contaminación en el ambiente por tales fluidos. Otros iones como los metales pesados se caracterizan por procesos de disolución y precipitación en el medio, causando que ellos no se pueden usar como trazadores en largas distancias.

## INTRODUCCION

Normalmente los contaminantes se presentan como derivados de productos humanos y de la sociedad moderna. Como un caso particular el agua que constituye de fluidos geotérmicos forma una parte natural del ciclo hidrológico. Pero en el caso de su explotación industrial puede causar efectos adversos al medio ambiente. El origen de los fluidos geotérmicos se puede derivar de varias fuentes:

\* Agua meteórica que descendió a varios kilómetros de profundidad aprovechando el paso de estructuras tectónicas y la permeabilidad de las capas. El calentamiento posterior de estas aguas proviene del calor

aportado por cámaras magmáticas someras (3-6 km de profundidad), anomalías en el gradiente geotérmico, calor tectónico por fallas o de intrusivos en enfriamiento.

\* Una parte de los fluidos proviene de aguas conatas de la roca almacenadora (*host rock*) del reservorio, los cuales quedaron atrapados en poros y fracturas durante la formación de aquélla.

\* Fuentes de menor importancia consisten de aguas juveniles, las cuales vienen directamente del magma o de aguas metamórficas.

Los fluidos forman un reservorio aislado en intervalo de profundidad de 500 a más de 3000 m. Esta zona se caracteriza por condiciones extremas de presión (arriba de 50 bares) y temperaturas mayores de 200°C. Este ambiente geoquímico ocasiona fuertes cambios en la composición química e isotópica de los fluidos, así como grandes interacciones mineralógicas fluido-roca.

La explotación de fluidos geotérmicos (agua + vapor + gases) produce cambios en las condiciones de equilibrio natural que guardan los sistemas geotérmicos a profundidad, produciendo la aparición de fluidos químicamente agresivos en la superficie. La falta de una reinyección inmediata y total de todos estos fluidos, después de que han sido utilizados, permite que se pongan en contacto con la atmósfera, el suelo y los acuíferos someros, contaminándolos.

Es claro entonces, que el estudio del impacto ambiental asociado a fluidos geotérmicos requiere de métodos y técnicas analíticas adecuados. En este artículo se describen algunas de ellas.

## QUIMICA Y TIPOS DE AGUAS GEOTERMICAS

La profundidad del reservorio, la composición química del *host rock*, el origen de la recarga, las condiciones físicas de la interacción de las rocas con los fluidos y la dominancia de la fase vapor o líquida definen las variaciones en la composición química de los fluidos geotérmicos. En la Figura 1 (Nicholson, 1993) se muestra un ejemplo de la estructura conceptual de un sistema geotérmico dominado por la fase líquida. El fluido que viene del reservorio de una profundidad de aproximadamente 3 a 6 km se caracteriza por altas concentraciones de NaCl y H<sub>2</sub>S. La pérdida de calor y presión induce la ebullición del fluido a una profundidad de 1 a 2 km. El ascenso del vapor producido y su interacción con acuíferos someros causa la presencia de manantiales y fumarolas ácidos por la oxidación del H<sub>2</sub>S. Este proceso crea las aguas sulfatadas. La subida directa de la fase líquida por estructuras tectónicas y por zonas de alteración y de alta permeabilidad explica la formación de aguas cloruradas sódicas. La condensación de dióxido de carbono, el cual es menos soluble que el H<sub>2</sub>S, produce aguas enriquecidas en bicarbonados, los cuales se encuentran frecuentemente en los márgenes de los campos geotérmicos. En la Tabla 1 se presenta una variedad representativa de composiciones químicas de aguas geotérmicas de varios campos del mundo.

## PELIGRO DE AGUAS GEOTERMICAS

Sin dilución las salmueras de fluidos geotérmicos representan un peligro para el consumo humano y para el uso en la agricultura:

1. La alta concentración de sales, especialmente de NaCl, impide su uso para el riego. Los derrames de salmuera en suelos producen la precipitación de sales una vez que la fase líquida se ha evaporado; esto causa incrustaciones e infertilidad de los suelos para uso agrícola o pecuario. Este efecto es similar al

conocido de la aplicación de sales para la descongelación de las carreteras en regiones frías, donde se observó el daño de las plantas próximas a la aplicación.

2. La infiltración de los fluidos geotérmicos a los escurrimientos y los acuíferos puede causar el deterioro de la calidad química de estos últimos, especialmente por la adición de metales y de minerales no metales como el arsénico. Las normas de México y Estados Unidos para agua potable señalan valores máximos para contaminantes en agua potable (MCL) de 50  $\mu\text{g/l}$  para arsénico y 400 - 500  $\text{mg/l}$  para los sulfatos. En comparación, el rango de concentración de arsénico en las aguas geotérmicas del campo Los Azufres, Mich., excede con valores de 10,000 a 50,000  $\mu\text{g/l}$  más de 200 veces la norma. La concentración de 91,000  $\mu\text{g/l}$  de plomo en los pozos IID de Salton Sea, Cal., exceden 6060 veces la norma (15  $\mu\text{g/l}$  para plomo) para agua potable. Por otra parte, la norma para aguas residuales en México acepta que éstas contengan hasta 100 veces el valor del agua potable.

## METODOS

Se presentan varios métodos para la investigación de contaminación en campos geotérmicos. Algunos de ellos provienen de modificaciones de los métodos estándares para aguas de otras fuentes industriales, así como otros diseñados específicamente para fluidos geotérmicos.

### 1. DIRECCIONES Y DISTRIBUCION DE LOS FLUJOS

Un requisito para entender la circulación del agua es la formulación de modelos hidrogeológicos del sitio. Estos pueden ser conceptuales, analíticos o numéricos. Para todos ellos se requiere del mapeo y la investigación de campo para determinar niveles piezométricos, distribución de unidades hidrogeológicas, hidrogeoquímicas e isotópicas. Esto conduce al reconocimiento de las zonas de recarga, almacenamiento y descarga de los sistemas de aguas (meteoricos y geotérmicos). La abundancia de fallas tectónicas y alteración hidrotermal aumentan el riesgo de infiltración de contaminantes.

La dispersión de contaminantes en el subsuelo requiere conocimientos sobre su medio de transporte. Un modelo de los tipos de acuíferos, la dirección de sus flujos principales y de sus características hidrodinámicas del subsuelo (permeabilidad, porosidad, almacenamiento) se determina con pozos de monitoreo, pruebas de bombeo y con la aplicación de trazadores. La realización de simulaciones numéricas producen modelos sobre los procesos de infiltración y dispersión en las zonas no saturada y saturada.

### 2. BALANCE HIDROLOGICO

El balance hidrológico da informaciones cuantitativas sobre la circulación y distribución de los flujos. Eso es importante para determinar las posibles fuentes de contaminación con concentraciones máximas. Se requiere informaciones climatológicas (precipitación, temperatura, humedad relativa etc.) para determinar la recarga del área en forma de lluvia. La pérdida de agua por la atmósfera en forma de evapotranspiración se determina con ecuaciones semi-empíricas de *Turc* (Gray, 1970), *Budyko* (Kuzmin & Vershinin, 1974), *Morton* (Morton, 1965) y varios otros.

Las mediciones hidrométricas se requieren para determinar directamente los caudales de los escurrimientos, e indirectamente para el cálculo del almacenamiento de acuíferos y de su potencial de infiltración. Eso proporciona también informaciones sobre el volumen total de descarga del área. Las mediciones de caudales

después de una temporada de seca de varios meses dan la descarga directa de los acuíferos someros sin el impacto de agua meteórica. La descarga de los acuíferos someros da información sobre el potencial de almacenamiento de las capas y sobre la cantidad total del flujo.

La infiltración se determina por la diferencia entre la recarga (precipitación) y la salida (evapotranspiración, escurrimientos superficiales, extracción por bombeo) del área. Un otro método es la instalación de instrumentos en el campo como un lisímetro para medir directamente la infiltración por la zona no saturada.

### 3. HIDROQUIMICA

La diferencia considerable en la composición química entre aguas superficiales (manantiales y arroyos) y fumarolas y aguas geotérmicas (Figura 1) permite su uso en la detección de contaminación por fluidos geotérmicos.

La Figura 2 muestra un ejemplo del cambio de la composición química de varios iones en un río durante su curso. De la estación de medición 1 hasta la estación 2 (distancia: 2.5 km) la calidad del agua y la concentración de los minerales tienen un nivel bajo, indicando la recarga natural por agua meteórica y por acuíferos someros. Entre los sitios 2 y 3 ocurre la entrada de agua geotérmica al escurrimiento, causando un aumento fuerte en las concentraciones de  $\text{Cl}^-$  (de 11.8 mg/l a 1031.8 mg/l),  $\text{B}^{3+}$  (de 0 mg/l a 67 mg/l), los cuales son iones características de aguas geotérmicas. Además se subió el  $\text{F}^-$  (de 0.2 mg/l a 13.4 mg/l) y la temperatura (de 16.8 a 23.9 °C), mientras que bajó el pH de 5.9 a 4. Los valores de  $\text{SO}_4^{2-}$  (de 35.5 a 58.1 mg/l) no cambiaron significativamente por la composición clorurada-sódica del agua geotérmica en esta zona.

Continuando el curso del río, después del punto de incidencia de los fluidos geotérmicos, dominan los procesos siguientes: Las concentraciones se bajan por el efecto de dilución con agua meteórica o recarga de los acuíferos someros. Además, la solubilidad de los iones determina su abundancia: Iones como  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  son menos solubles, precipitándose en el fondo del arroyo, formando complejos. Otros iones, como  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{B}^{3+}$  son más solubles y se requieren distancias de 4.2 km, 5.7 km y 6.2 km, respectivamente, en el transcurso del arroyo para que alcancen nuevamente su concentración inicial.

Las indicadores principales del impacto por agua geotérmica de arroyos superficiales son los elementos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  y  $\text{K}^+$ , así como la temperatura. El pH, el  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{SiO}_2^{4+}$  si bien son buenos indicadores de descargas de fluidos geotérmicos naturales (especialmente en fumarolas, pH=1.5), no son buenos indicadores de contaminación producida por explotación geotérmica. Algunas capas que contienen arcillas (por ejemplo en aluviones cuaternarios) causan procesos químicos de adsorción y disolución; especialmente las concentraciones de algunos cationes como  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  se mantienen por eso en un nivel alto y no sirven como trazadores de contaminación. Por su solubilidad y su abundancia en aguas geotérmicas los iones de  $\text{F}^-$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$  y  $\text{Cl}^-$  son favorables para la detección de fluidos geotérmicos en escurrimientos superficiales.

### 4. ISOTOPOS ESTABLES

Los isótopos estables como  $^{18}\text{O}$  y  $\text{D}$  se aplican en hidrogeología para la determinación de las fuentes de diferentes tipos de agua y de su recarga. Las aguas meteóricas se encuentran en todo el mundo sobre una línea, la *meteoric water line* (MWL) (Figura 3). Los procesos de evaporación causan valores más pesados de los dos isótopos por el enriquecimiento del  $^{16}\text{O}$  y del  $^1\text{H}$  en la fase del vapor. La interacción de rocas con

agua en el reservorio geotérmico aumenta la concentración del  $^{18}\text{O}$  en la fase líquida. La falta de hidrógeno en las rocas en comparación con el agua y la relación agua/roca demasiado alta para el contenido de hidrógeno en la roca, ocasionan que la relación de  $^1\text{H}$  y  $\text{D}$  sea constante en la fase líquida. Este efecto, que se llama enriquecimiento de oxígeno (*oxygen isotope shift*) es muy útil para la determinación de la influencia de agua geotérmica. La dimensión del *oxygen isotope shift* depende de la composición original del agua meteórica y de la roca, la mineralogía de la roca, la temperatura del reservorio, el tiempo de residencia del fluido, la permeabilidad y porosidad, la edad del sistema, y la relación agua-roca.

La mezcla de agua meteórica cambia el contenido isotópico de aguas geotérmicas. Valores intermedios en el diagrama de  $^{18}\text{O}$  vs.  $\text{D}$ , ubicados entre la línea de aguas meteóricas y los valores conocidos de los pozos geotérmicos indican que consisten de dos componentes.

Por otra parte las aguas calentadas de vapor ácido, como en el caso de las fumarolas tienen un comportamiento diferente: la evaporación en la superficie o a profundidades someras causa el enriquecimiento en  $^{18}\text{O}$  y en  $\text{D}$  con respecto al contenido de estos isótopos en agua meteórica (Craig, 1963).

## 5. ISOTOPOS RADIOACTIVOS

Los isótopos Tritio y  $^{14}\text{C}$  son los más comunes para el fechamiento del tiempo de residencia de aguas en el ambiente superficial de acuíferos de tipo agua fría. En general, la concentración de Tritio se disminuye acercándose a la línea del Ecuador; por eso su aplicación está restringido en México. La lluvia en México tiene valores de 3 a 12 Unidades de Tritio (T.U.). Estos valores dependen de la altitud, de la temporada y de la latitud del punto.

Puesto que la vida media del Tritio es muy baja ( $t_{0.5} = 12.43$  años) su utilización para el fechamiento de fluidos geotérmicos no es posible, ya que estos fluidos tardan de cientos a miles de años en completar sus ciclos de circulación profunda, perdiendo todo el Tritio original; además, por su naturaleza profunda, una vez que el agua es incorporada al sistema geotérmico, su contacto con la atmósfera no existe, por lo cual no hay adiciones nuevas del isótopo al sistema. No obstante, la detección de cualquier cantidad de Tritio dentro de aguas presumiblemente geotérmicas manifiesta la incorporación dominante de aguas meteóricas de muy reciente infiltración al mismo.

Un método aplicable en zonas subtropicales y tropicales es el muestreo simultáneamente de agua de la lluvia, de aguas geotérmicas y de los sitios sospechosos de contaminación. Los diagramas resultantes enseñan concentraciones que representan valores de mezcla entre 0 T.U. (= agua geotérmica) y 12 T.U. (agua meteórica). Diagramas con la correlación Tritio vs.  $\text{Cl}$  facilitan la detección y la interpretación de los datos, ilustrando la mezcla de agua subterránea con agua geotérmicas (Giggenbach et al., 1983; Gupta et al., 1976).

El método de  $^{14}\text{C}$  tiene la ventaja de que el tiempo de decaimiento es muy largo ( $t_{0.5} = 5730$  años), lo cual permite un rango de hasta 40000 años para el fechamiento de aguas, rango dentro del cual pueden estar los fluidos geotérmicos. En la práctica, la dilución de los fluidos con  $^{14}\text{C}$  de  $\text{CO}_2$  de gases volcánicos causa errores en el fechamiento de aguas geotérmicas. Midiendo la concentración de  $^{13}\text{C}$ , se puede determinar el origen del carbono y por eso evaluar la magnitud de error por la influencia de gases volcánicos.

## CONCLUSIONES



Existe una variedad de métodos para investigar la distribución, la concentración y el impacto de aguas geotérmicas en el ambiente. Un método calitativo y rápido que se recomienda es la medición de la conductividad [en  $\mu\text{S}$ ] de los escurrimientos directamente en el campo. La composición clorurada-sódica de las aguas geotérmicas y la alta solubilidad de cloruro favorece la conductividad como trazadora.

El uso de  $^{18}\text{O}$  y D facilita la determinación de procesos de mezclas en agua meteórica, especialmente por el fenómeno de enriquecimiento isotópico de oxígeno en los fluidos geotérmicos. La aplicación de Tritio para la detección del impacto de aguas geotérmicas no es muy recomendable por su ausencia en aguas geotérmicas y sus bajas concentraciones en la atmósfera y en aguas superficiales por la proximidad de México a la línea del Ecuador. Se recomienda el uso de una combinación de los métodos químicos e isotópicos.

## LITERATURA

Craig, H., 1963. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. In: Tongiorgi, E. (ed.). Nuclear geology in geothermal areas, Spoleto, 1963. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, 17-53.

Giggenbach, W.F., Confiantini, R., Jangi, B.L. & Truesdell, A.H., 1983. Isotopic and chemical composition of Parbati Valley geothermal discharges, northwest Himalaya, India. *Geothermics*, 12, 199-222.

Gray, D.M., 1973. Handbook of principles in hydrogeology. Water Information Center Inc. Huntington, N.Y.

Gupta, M.L., Saxena, V.K. & Sukhija, B.S., 1976. An analysis of the hot spring activity of the Manikaran area, Himachal Pradesh, India, by geochemical studies and tritium concentration of spring waters. *Proceedings 2nd UN Symposium on the development and use of geothermal resources, San Francisco, 1975*, 1, 741-744.

Hiriart, G. & Del Rio, L., 1995. Mexican experience in geothermal power generation. *Proceedings of the World Geothermal Congress, Florence, Italy, 18.-31.5.1995*, 2025-2030.

Kuzmin, P.P. & Vershinin, A.P., 1974. Determination of evaporation in case of the absence or inadequacy of data. *Proceedings of the Madrid Symposium: Studies and reports in hydrology, UNESCO-WMO-IASH*, 16, 217-226.

Morton, F.L., 1965. Potential evaporation and river basin evaporation. *Proceedings of the ASCE, Journal of the Hydraulics Division*, 91, HY6, 67-97.

Nicholson, K., 1993, *Geothermal fluids-chemistry and exploration techniques*. Springer, 30 fig., 262 p.

## TABLAS Y FIGURAS

Campo geotérmico	Sito	Tipo de agua	t [oC]	pH	Na	K	Mg	Ca	B	SiO2	SO4	HCO3	Cl
Wairakei, N.Z. (#)	Champagne Pool	Clorurada sodica	99	8	1070	102	0.4	26	22	294	26	76	1770
	Pozo 44 (superficie)	Clorurada sodica	-	8.4	1320	225	0.03	17	29	690	36	19	2260
Yellowstone, USA (#)	Norris Pool	Sulfatada	70	2.2	27	24	1	2.6	1.5	364	482	<1	6
Ohaaki, N.Z. (#)	Pozo 6 (superficie)	Bicarbonada	-	7.4	435	39	90	180	1.2	180	15	2284	28
	Pozo 32 (superficie)	Bicarbonada	-	8	140	24	1.7	6.6	0.7	380	8	390	40
Vanua Levu, Fiji (#)	Manantial Waiqele	Sulfatada-clorurada	96	6.5	200	4	0.02	156	-	73	550	26	147
Rotokawa, N.Z. (#)	Manantial South Bank	Clorurada-bicarbonada	85	7.4	270	22	1.4	23	11.4	144	72	226	309
Los Azufres, Mich. (*)	Pozo 5	Clorurada sodica	85	6.2	1800	490.6	n.d.	1.4	239	146	374	15.8	2836.4
Los Azufres, Mich. (*)	Fumarola Gallo	Sulfatada sodica	87	1.8	7	12.7	1.7	3.5	2.3	151	249.1	0	10.2
Cerro Prieto, B.C. (^)	Promedio de los pozos	Clorurada sodica	-	-	7350	1520	-	528	174	650	-	11	14200

(#) extraido de K. Nicholson, 1993

(\*) datos nopublicado del autor

(^) extraido de G. Hiriart & L. Del Río, 1995

Tabla 1: Composición química de diferentes tipos de aguas geotérmicas representativas

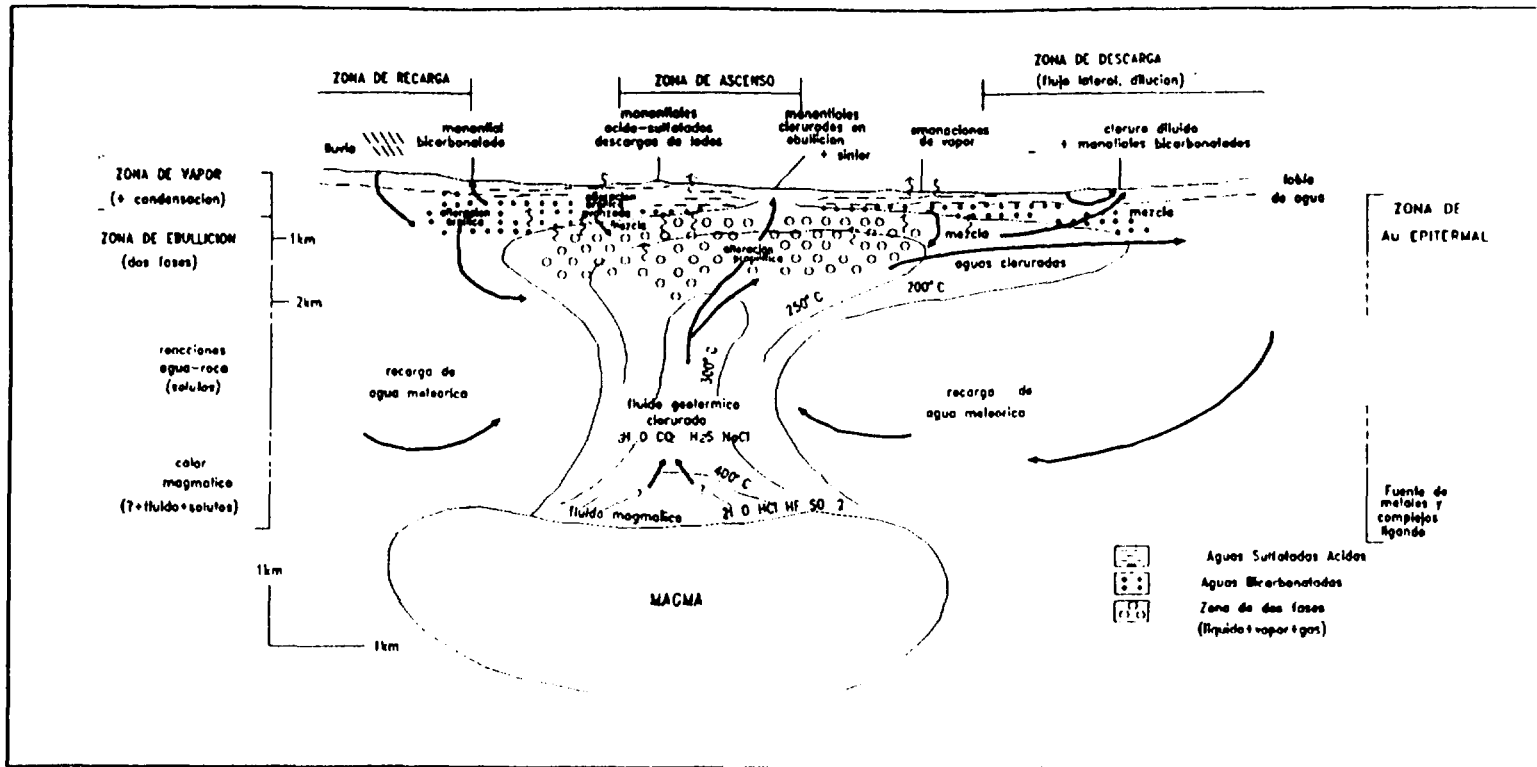
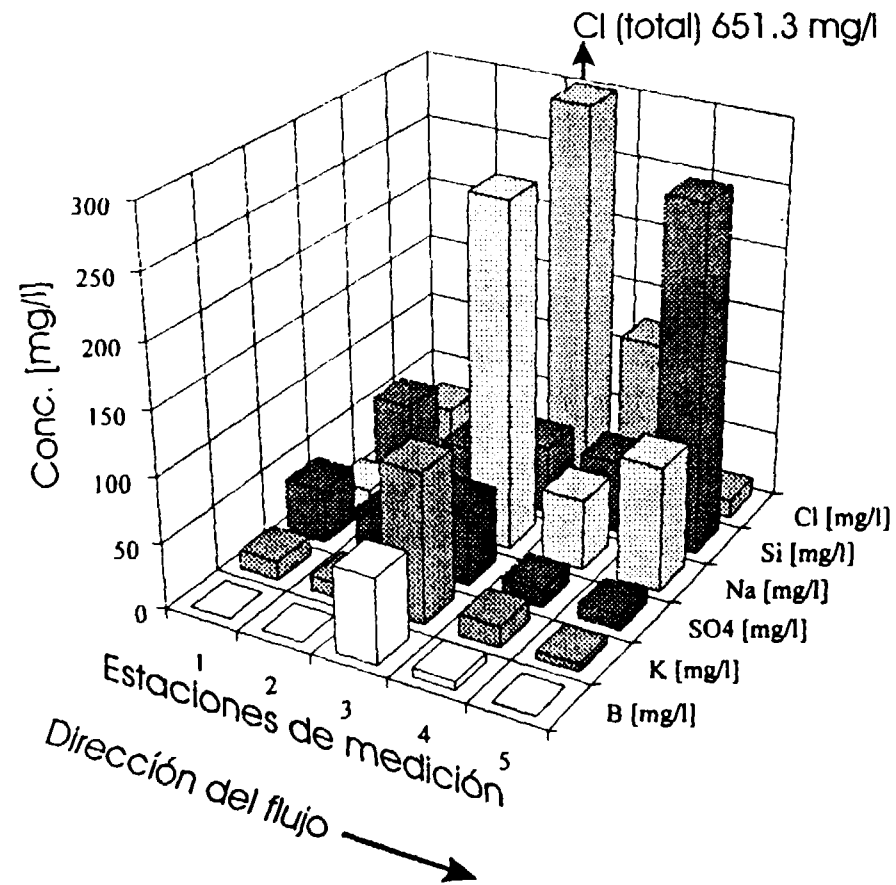


Fig.1 Estructura conceptual de un sistema geotermico dominado por la fase líquida



Distancias entre las estaciones:

- 1 - 2: 2.5 km
- 2 - 3: 0.9 km
- 3 - 4: 3.3 km
- 4 - 5: 2.0 km

Figura 2: Cambio de la composición química de varios iones en un río durante su curso.

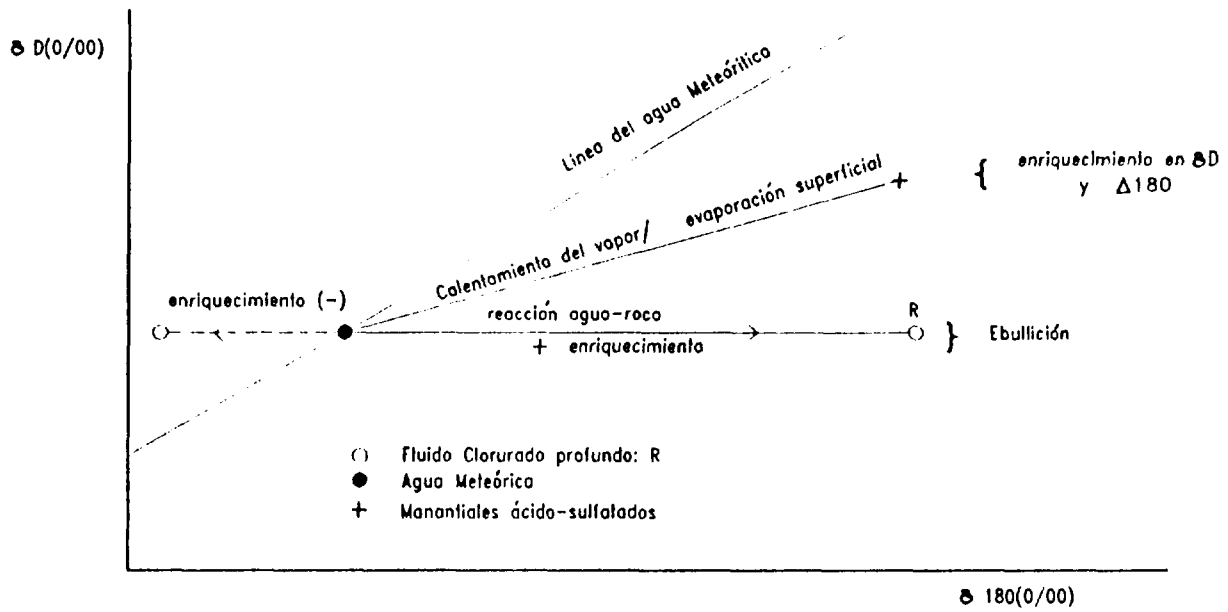


Fig.3 Tendencias esquematicas del contenido isotopico de aguas meteoricas y geoterrnicas con procesos activos.



MESA CIENCIAS DE LA TIERRA  
INSTITUCION INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES  
NUCLEARES  
AUTORES E. TAMEZ\*, P. PEÑA\*, N. SEGOVIA\*, S. SALAZAR\*\*  
\* ININ, AP. POST. 18-1027, 11801 MÉXICO, D.F.  
\*\* LAB. ING. AMB. PNLV-CFE, AP. POST 53, 91680 CD.  
CARDEL, VER.  
PONENTE E. TAMEZ  
PONENCIA RED DE MONITOREO DE RADON EN SUELO Y AGUA

## RESUMEN

Con la finalidad de analizar las fluctuaciones de radón en suelo y agua subterránea que pueden presentarse en zonas sísmicas, se cuenta con una red de detección de radón localizada tanto en la costa del Pacífico como en la del Golfo de México. En la costa del Pacífico la red consta de estaciones distribuidas desde Salina Cruz hasta Manzanillo. Las estaciones han sido colocadas en diferentes etapas, contándose actualmente con una cobertura mayor alrededor de la brecha sísmica de Acapulco. En el Golfo de México las estaciones se encuentran esencialmente alrededor de la Central Nuclear de Laguna Verde, incluyendo una zona de falla conocida como Rancho Nuevo localizada a 28 km. al NW de la Central.

El radón se detecta sistemáticamente con detectores sólidos de trazas nucleares, LR 115 Tipo II, que registran las partículas  $\alpha$  de su decaimiento radiactivo. Estos detectores por su carácter pasivo, se exponen en el campo, tanto en agua subterránea como en suelo, durante periodos de 30 días. La evaluación de las trazas de partículas alfa se realiza con un sistema de conteo tipo "chispa". Adicionalmente se han instalado recientemente sistemas de detección automática (fotodiodos de silicio) que registran en continuo las partículas  $\alpha$ , obteniéndose las variaciones en el flujo de radón a partir de registros durante periodos cortos, programables entre algunas horas y decenas de días.

Se presentan en este trabajo algunos resultados obtenidos recientemente con los sistemas descritos anteriormente.

## RED DE MONITOREO DE RADON EN SUELO Y AGUA

E. TAMEZ\*, P. PEÑA\*, N. SEGOVIA\*, S. SALAZAR\*\*

\* ININ, AP. POST. 18-1027, 11801 MÉXICO, D.F.

\*\* LAB. ING. AMB. PNLV-CFE, AP. POST 53, 91680 CD. CARDEL, VER.

### INTRODUCCION

El radón es un elemento gaseoso que se genera en la naturaleza como producto del decaimiento de la serie radiactiva del  $^{238}\text{U}$ . Este isótopo del uranio es el más abundante y está presente a nivel de traza en todo tipo de roca de la corteza terrestre. Existen en la naturaleza tres isótopos del radón: el radón ( $^{222}\text{Rn}$ ), el torón ( $^{220}\text{Rn}$ ) y el actinón ( $^{219}\text{Rn}$ ), con vidas medias de 3.8 días, 55 s y 14 s respectivamente. Por ser el de vida media mas larga, el  $^{222}\text{Rn}$  es el que tiene mayor probabilidad de transportarse desde las rocas de la corteza terrestre hasta la atmósfera. El  $^{222}\text{Rn}$  es un emisor de partículas  $\alpha$  de 5.49 MeV y debido a su alta movilidad en el suelo y en agua subterránea, así como a su carácter radiactivo, se le utiliza como trazador natural de cambios en la corteza terrestre.

En las últimas tres décadas se han reportado en la literatura científica un gran número de estudios geofísicos y geoquímicos en localidades que tienen actividad sísmica. Se ha analizado el comportamiento de gases del suelo y agua subterránea y, entre ellos, el  $^{222}\text{Rn}$  es el que se ha investigado más intensamente debido que se han observado anomalías en su concentración que, en varias ocasiones, se han podido correlacionar con eventos sísmicos de gran magnitud (Ulomov y Mavashev, 1967; Segovia et al., 1989; King et al., 1995; Igarashi et al, 1995). Las anomalías observadas se han manifestado en algunas ocasiones como cambios en la concentración de radón durante tiempos largos, sin embargo modelos teóricos y observaciones en campo indican también que pueden haber anomalías de muy poca duración y alta intensidad (Monnin y Seidel, 1988). Un ejemplo de esto ocurrió en el sismo de Kobe en Japón donde se pudieron observar anomalías de radón en agua, que no duraron mas que tres días, antes del sismo de enero de 1995.

Como se sabe que los parámetros ambientales como precipitación, presión atmosférica, temperatura, etc. generan también cambios en la concentración de radón del suelo y agua subterránea, es importante contar con registros locales de meteorología para poder discernir entre las diferentes contribuciones tectónicas y no tectónicas (Segovia et al., 1987).

La subducción de la placa de Cocos bajo la placa de Norte América define a lo largo de la Costa del Pacífico Mexicano una de las zonas mas activas del planeta desde el punto de vista sísmico. En contraste, la zona del Golfo de México presenta una sismicidad moderada debida principalmente a fallamientos locales. Desde hace algunos años se han realizado medidas rutinarias de radón en suelo en ambas zonas. En este trabajo se presentan algunos resultados recientes del seguimiento de las variaciones de radón en suelo y agua subterránea en la red de estaciones de monitoreo de radón que se encuentran tanto en la costa del Pacífico como en zonas aledañas a la Central Nuclear de Laguna Verde, Veracruz.

## METODOLOGIA

La metodología utilizada para determinar la concentración de radón se basa en el registro de las partículas alfa de su decaimiento radiactivo.

Determinaciones de radón de largo plazo.- Se realizan con detectores sólidos de trazas nucleares (DST), LR115 tipo II (Dosirad Co, Francia), constituidos por películas de nitrato de celulosa, que registran el paso de las partículas  $\alpha$  del decaimiento radiactivo del radón. Estos detectores integran la información en tiempos largos de exposición (un mes aproximadamente en campo). El sistema de exposición en campo, en suelo y agua, así como la metodología de evaluación de la actividad específica han sido publicados en trabajos anteriores (De la Cruz et al., 1985; Segovia et al., 1991; Segovia et al., 1996)

Mediciones de radón de corto plazo.- Los registros de corto plazo se realizan con detectores que utilizan como parte sensible un fotodiodo de silicio, acoplado a un sistema de amplificación de pulsos donde se almacenan las cuentas provocadas por el impacto de las partículas  $\alpha$  sobre el detector. Se cuenta con equipos tipo Clipperton desarrollados en la Universidad de Montpellier, Francia, para mediciones continuas de radón en suelo y agua subterránea. El equipo tiene una autonomía de dos meses y la información se extrae en campo con una computadora.

## SITIOS DE MONITOREO

En la costa del Pacífico la red consta de estaciones de radón distribuidas desde Salina Cruz hasta Manzanillo. Esto corresponde a la zona de subducción de la placa de Cocos bajo la Placa de Norte América. Las estaciones han sido colocadas en diferentes etapas, contándose actualmente con una cobertura mayor alrededor de la brecha sísmica de Guerrero. En el Golfo de México las estaciones se encuentran esencialmente alrededor de la Planta Nucleoeléctrica de Laguna Verde (PNLV).

**COSTA DE GUERRERO.**- A raíz del sismo de 1985, se inicia la instalación, por parte de los Institutos de Geofísica e Ingeniería de la UNAM, de una red de monitoreo geofísico en la Costa de Guerrero. En esta zona se ha identificado una brecha sísmica, donde puede ocurrir un sismo de magnitud  $M_s=8.2$  en los próximos años (Singh y Mortera, 1991). La red de monitoreo comprende acelerógrafos, medidas de gravedad, posicionamiento por GPS y estaciones de monitoreo de radón en suelo por parte del ININ. Estas últimas se instalaron cerca de las estaciones geofísicas desde Pinotepa Nacional, Oax., hasta Guacamayas, Mich. El seguimiento de la evolución del radón se realiza desde hace varios años en suelo con detectores sólidos de trazas nucleares y recientemente se han instalado equipos automáticos en suelo (Acapulco, Gro.) y en agua subterránea (El Cayaco, Gro. y Guacamayas, Mich.).

**COSTA DE VERACRUZ.**- La PNLV ( $19^{\circ} 43' 30''$  N,  $96^{\circ} 24' 09''$  W) se encuentra en la costa nororiental del estado de Veracruz a una altura de 12m en sustrato basáltico. El





acuífero mas importante del area es el del valle El Viejón, localizado en aluviones de edad reciente. Los materiales que forman este acuífero consisten en una serie de estratos de material granular y arcilloso que descansan sobre un basamento impermeable de roca andesítica. Los detectores de radón se encuentran en la planta misma, en el area del Viejón y en localidades donde se han localizado epicentros de la sismicidad local, como por ejemplo Las Lajas, Palmas y Rancho Nuevo, a 22 km SSW, 10 km SSW y 28 km NW respectivamente de la PNLV. El monitoreo se realiza tanto en suelo como en agua subterránea.

## RESULTADOS

**COSTA DE GUERRERO.**- Unas semanas antes del sismo de 1985, se obtuvieron, en la zona de Los Azufres, Mich., varios registros de radón en suelo que indicaban un comportamiento anómalo. El análisis de estos registros mostró una posible respuesta de la concentración de radón en suelo a la presión ejercida por la placa de subducción en la costa de Michoacán (Segovia et al., 1989). Posteriormente, con la instalación de la red de monitoreo de radón en suelo en la costa de Guerrero, resultados obtenidos de 1990 a 1995 han mostrado patrones de comportamiento distintos a los observados a raíz del sismo de 1985 (Segovia et al., 1995a). En primer lugar, la sismicidad en esta zona ha sido muy intensa, produciéndose, de 1990 a 1995 mas de 4000 sismos con magnitudes entre 3.5 y 6.4. Los detectores sólidos de trazas nucleares, que integran la información durante periodos de exposición en campo entre 30 y 45 dias, no respondieron con anomalías individuales a la gran cantidad de sismos que ocurrieron en la zona durante el periodo de observación, esto indica que el comportamiento del radón en suelo medido en tiempos largos, muestra las variaciones globales en la zona, pero no ha respondido con anomalías "uno a uno" a los sismos locales, lo cual refuerza la necesidad de contar con registros de tiempo menores.

El seguimiento de las distintas estaciones a base de DST ha arrojado patrones distintos de respuesta dependiendo del tipo de suelo. Así, estaciones ubicadas en suelo arenoso muestran en general niveles menores de la emanación con respecto a aquellas que se encuentran en roca fracturada. Aunque los niveles son específicos para cada estación, se ha observado también que estaciones cercanas indican perfiles temporales de fluctuación semejantes. Asimismo, estaciones aledañas que correspondan a la misma región geológica muestran respuestas semejantes.

Con la instalación reciente de una estación de monitoreo continuo en Acapulco se obtuvo una respuesta anómala asociada con el sismo de magnitud 7.4 que ocurrió en 14 de septiembre de 1995 (Segovia y Mena, 1995).

Como se sabe que las anomalías de radón en suelo responden en general a sismos de muy alta magnitud con epicentros localizados a distancias de las estaciones de monitoreo del orden del area de ruptura, se espera que la distribución de la red de estaciones de monitoreo de radón con que se cuenta actualmente, reforzada con equipos adicionales que

midan en continuo, pueda responder en el futuro a los efectos de un sismo mayor en el area de estudio.

**COSTA DE VERACRUZ.-** Un estudio preliminar del comportamiento del radón en suelo y agua subterránea en la zona de la PNLV y alrededores (Segovia et al., 1996) indica que los niveles de radón arrojan valores distintos dependiendo de la estación específica de la que se trate. Las características geológicas controlan el potencial de radón del suelo y tanto las variaciones de presión y temperatura como los patrones de percolación del agua pluvial gobiernan los movimientos de radón en la parte superior de la zona no saturada. Los valores promedio de radón en suelo obtenidos en algunas estaciones de monitoreo de la zona fueron los siguientes: 1.4 kBq/m<sup>3</sup> en la PNLV, 2.7 kBq/m<sup>3</sup> en el area de El Viejón y 2.2, 3.2 y 7.3 kBq/m<sup>3</sup> en las estaciones de Las Lajas, Palmas y Rancho Nuevo respectivamente. Este último valor, el más alto de la zona estudiada, corresponde a una zona de falla, indicando un incremento en el flujo de gas en comparación con las otras estaciones reportadas. Sin embargo estos niveles de radón en suelo coinciden con las estimaciones de Akerblomm et al., (1984) y Michel (1987) que indican concentraciones entre 2 y 30 kBq/m<sup>3</sup> para suelos constituidos de arenas, arcillas y basaltos. La sismicidad durante el periodo de monitoreo en esta zona estuvo representada por sismos menores de M 3.8.

Las fluctuaciones de radón en agua subterránea en la PNLV y en el Viejón mostraron un patrón de comportamiento semejante entre ellas. Se observó un incremento durante la época de secas y el seguimiento de estas fluctuaciones con DST mostraron correlación con los niveles freáticos durante el ciclo estacional. La instalación de sondas automáticas para medir las concentraciones de radón en tiempos cortos podrá indicar algún comportamiento enmascarado por las medidas de plazo largo realizadas con DST.

Con los dos tipos de sistemas de monitoreo mencionados se espera obtener información del comportamiento de gases del subsuelo que será de gran utilidad para comprender los mecanismos de evolución de éstos tanto en zonas de alta como de baja sismicidad. Solo conociendo los mecanismos involucrados y contando con una red amplia de monitoreo, será posible en el futuro la utilización de parámetros tales como las variaciones de radón en suelo o agua subterránea como indicadores geoquímicos del potencial sísmico de las zonas de estudio.

## REFERENCIAS

- Akerblom, G.; P. Anderson, B. Clavensjo (1984). Soil gas radon a source for indoor gaughters. *Radiat. Prot. Dosim.*, 7, 49-54.
- De la Cruz-Reyna, S., M. Mena, N. Segovia, J. F. Chalot, J.L.Seidel, M.Monnin (1985). Radon emanometry in soil gases and activity in ashes from El Chichón volcano. *PAGEOPH*, 123, 407-420.

- Igarashi, G, S. Saeki, N. Takahata, K. Sumikawa, S. Tasaka, Y. Sasaki, M. Takahashi, Y. Sano (1995). Ground water radon anomaly before the Kobe earthquake in Japan, *Science*, 269, 60-61.
- King, C.Y., N. Koizumi, Y. Kitagawa (1995). Hydrogeochemical anomalies and the 1995 Kobe earthquake. *Science*, 269, 38-39.
- Michel, J. Sources. In: *Environmental radón*. Ch4. (Cothorn, C.R. and Smith, J.R. Jr., eds.). NY Press; 1987.
- Monnin, M. and J.L. Seidel (1988), Sur une hypothetique emission intense de radon avant un evenement geophysique majeur: une analyse theorique. *C.R. Acad Sci. Paris*, 307, serie II, 1363-1368.
- Segovia N., J.L. Seidel, M. Monnin (1987). Variations of radon in soils induced by external factors. *J. Radioanal. Nucl. Chem. L.* 119, 199-209.
- Segovia, N., S. De la Cruz-Reyna, M. Mena, E. Ramos, M. Monnin, J.L. Seidel (1989). Radon in soil anomaly observed at Los Azufres geothermal field, Michoacán. A possible precursor of the (Ms = 8.1) México earthquake. *Natural Hazards*, 1, 319-329.
- Segovia, N., P. Peña, E. Tamez (1991). Radon survey in Mexico City. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 19, 405-408.
- Segovia, N. and M. Mena (1995). Soil radon and geophysical network along the seismic area on the Pacific coast of Mexico. 3<sup>rd</sup> Int. Coll. On Rare Gas Geochem. En prensa.
- Segovia, N., M. Mena, J.L. Seidel, M. Monnin, E. Tamez, P. Peña, (1995a). Short and long term radon in soil monitoring for geophysical purposes, *Radiat. Meas.*, 25, 547-552.
- Segovia, N., M. Mena, E. Tamez, P. Peña, S. Salazar, M. Monnin, J.L. Seidel. Radon mapping in hazardous zones in México, In *Gas Geochemistry* (C. Dubois ed.), Scientific Reviews, Northwood; 203-211, 1995b.
- Segovia, N., S. Salazar, M. Mena, F. Abascal, P. Peña, E. Tamez, R. Mendoza, C. Alvarez, F. Juarez (1996). Radon in soil and ground water survey around the Laguna Verde Nucleoelectric facility, Mexico. *Environ. Int.* In press.
- Singh, S.K. and F. Mortera (1991). Source time functions of large Mexican subduction earthquakes, morphology of the Benioff zone, age of the plate, and their tectonic implications. *J. Geophys. Res.* 96, 21487-21502.
- Ulomov V.I. and B.Z. Mavashev (1967). *Dok. Akad. SSR.*, 176, 18-25.