TESIS
IA2003
M46

UNIVERSIDAD CATOLICA ANDRES BELLO
VICERRECTORADO ACADÉMICO
ESTUDIOS DE POSTGRADO
ÁREA DE INGENIERÍA
Postgrado en Ingeniería Ambiental

Trabajo de Grado de Maestría

EVALUACION DE TECNICAS DE TRAZADO EN ACUÍFEROS KÁRSTICOS EN AMBIENTE HÚMEDO TROPICAL

Presentado por Gianluca Merlo D'apuzzo,
para optar al título de Magister en Ingeniería Ambiental.

Tutor:
Dr. Laszlo Sajo Bohus.

Caracas, 23 de Mayo del 2003.

INDICE

INTRODUCCIÓN .....pag. 1

CAPÍTULO I: EL PROBLEMA.

1.1. Planteamiento del problema.....pag. 5

1.2. Interrogantes del estudio.....pag. 12

1.3. Objetivo general.....pag. 12

1.4. Objetivos específicos.....pag. 12

1.5. Justificación del estudio.....pag. 13

CAPÍTULO II: EL MARCO TEORICO REFERENCIAL.

2.1 Aspectos teóricos asociados al tema de investigación.

2.1.1 Acuífero kárstico.....pag. 15

2.1.2 Procesos de carbonatación y disolución en sistemas kársticos.....pag. 17

2.1.3 Permeabilidad y conductividad.....pag. 19

2.1.4 El sistema kárstico de drenaje subterráneo.....pag. 20

2.1.5 Mediciones de caudal. Vertederos.....pag. 23

2.1.6 Carbón activado.....pag. 26

2.1.7 Análisis químico de las muestras con el método de Fluorescencia por Reflexión Total de Rayos X (TXRF).....pag. 28

2.1.8 Análisis físico-químico de las surgencias en acuíferos kársticos.....pag. 31

2.1.9 Uso de trazadores en acuíferos kársticos.....pag. 33

2.1.9.1 Trazadores naturales.....pag. 34

2.1.9.2 Pulsos Hidráulicos.....pag. 35

2.1.9.3 Trazadores artificiales.....pag. 37

2.2 Antecedentes.

2.2.1 El estudio de los acuíferos kársticos en Venezuela.....pag. 44

2.2.2 Experiencias con trazadores en ambientes kársticos tropicales.....pag. 47

2.2.3 Toxicidad y riesgos sanitarios de algunos trazadores artificiales.....pag. 49

CAPÍTULO III: EL MARCO METODOLOGICO.

3.1 Hipótesis.

3.1.1 Hipótesis teóricas.....pag. 53

3.1.2 Hipótesis operacionales.....pag. 53

3.2 Variables.

3.2.1 Variables Conceptuales.....pag. 54

3.2.2 Variables Operacionales.....pag. 54

3.3 Diseño del proyecto.

3.3.1 Tipo de investigación.....pag. 57

3.3.2 Selección del área de estudio.....pag. 57

3.3.3 Trabajo de campo.....pag. 60

3.3.4 Procedimiento de la Fase I.....pag. 62

3.3.4.1 Primer trabajo de campo.....pag. 62

3.3.4.2 Procedimiento de análisis de muestras en laboratorio utilizando la técnica de TXRF.....pag. 66

3.3.4.3 Selección de los trazadores artificiales.....pag. 68

3.3.4.4 Diseño y construcción de un integrador de carbón activo (c.a)...pag. 70

3.3.4.5 Diseño y construcción de vertedero de pared delgada.....pag. 74

3.3.4.6 Selección del carbón activado (c.a).....pag. 76

3.3.4.7 Diseño del ensayo con trazadores.....pag. 76

3.3.5 Procedimiento de la Fase II.....pag. 78

3.3.5.1 Segundo trabajo de campo.....pag. 78

3.3.5.2 Análisis de muestras en laboratorio utilizando la técnica de TXRF .....pag. 83

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y ANÁLISIS.

4.1 Toma de muestras y calidad de agua.....pag. 86

4.2 Análisis de hidrogramas.....pag. 88

4.3 Análisis de muestras en laboratorio con TXRF.....pag. 91

Figura 10. Medición de caudales por el método volumétrico en el interior de la Cueva de los Caracoles. Punto seleccionado para la inyección de los trazadores. .....pag. 65

Figura 11. Esquema del integrador fabricado y detalle de la disposición del carbón activado. .....pag. 72

Figura 12. Esquema de la fijación en el cauce del integrador de carbón activo.....pag. 73

Figura 13. Equipo utilizado para la detección de la fluoresceína. .....pag. 73

Figura 14. Esquema del vertedero triangular de pared delgada ($\theta = 90°$) fabricado..pag. 75

Figura 15. Inyección de fluoresceína en el sumidero N° 010 dentro de la cueva Los Caracoles. (Diciembre 2004).....pag. 81

Figura 16. Disposición de integradores de carbón activo en diferentes manantiales..pag. 80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Selección de los trazadores detectables con análisis por TXRF.....pag. 69

Tabla 2. Estimación de la masa de Fluoresceína requerida según datos de caudal del manantial N° 007. Diciembre 2002.....pag. 77

Tabla 3. Resumen de los resultados obtenidos en de las muestras tomadas en la primera y segunda salida de campo. Datos de ubicación y características generales de los puntos de muestreo.....pag. 86

Tabla 4. Resumen de los resultados obtenidos en de las muestras tomadas en la primera y segunda salida de campo. Datos obtenidos en el momento del muestreo y parámetros de calidad de agua de las fuentes evaluadas en la Fase I.....pag. 87

Tabla 5. Caudales registrados al momento de inyectar los trazadores; 10:30 a.m.....pag. 91

Tabla 6. Análisis cualitativo de muestras de agua de la Fase I. .....pag. 92

Tabla 7: Tabla 7: Concentraciones de todos los elementos obtenidos en muestreo secuencial del manantial N° 007 en la Fase II. Diciembre 2004. Nota: Espacios en blanco indican concentración por debajo del límite de detección.....pag. 100

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Grafico 1a. Hidrogramas registrados en N° 007 en la Fase I (Diciembre 2002) y Fase II (Diciembre 2004).....pag. 89

Grafico 1b. Representación log-normal de la recesión del hidrográmas registrados en el manantial N° 007 en Fase I. (Diciembre 2002).....pag. 89

Grafico 2. Resultados cualitativos obtenidos de los elementos más variables en la Fase I contrastados con el Calcio presente. Diciembre 2002.....pag. 92

Grafico 3. Cambios observados en Ti, V, Cr, Ni, Cu, Sr, Pb y Br en muestras secuenciales del manantial N° 007 en Fase II. Diciembre 2004.....pag. 94

Gráfico 4. Cambios observados en Ca, Fe, Zn en muestras secuenciales del manantial N° 007 en Fase II. Diciembre 2004.....pag. 95

Gráfico 5. Concentraciones de Fe, Zn y Hg obtenidas en la Fase II. Diciembre 2004.....pag. 96

Gráfico 6. Concentraciones de Ni, Cu, Pb, Br, Sr, obtenidas en la Fase II. Diciembre 2004.....pag. 96

Gráfico 7. Concentraciones Br obtenidas en muestreo continúo del manantial N° 007 (ppm).....pag. 99

INTRODUCCIÓN

Se estima que de toda el agua del planeta solamente 2,82% es agua dulce. De ésta, un 85% se encuentra en forma de hielo o glaciares, 14% en aguas subterráneas y tan solo el 1% aflora en forma de ríos y lagos. Ya esta última, presionada por una creciente población y afectada por múltiples fuentes contaminantes resulta insuficiente en algunas regiones del planeta, para sostener la actual demanda.

Según se extrae del reciente Foro Mundial del Agua, realizado en marzo del 2000 en la Haya, se estima que para el año 2025 la población mundial será de 9 mil millones (tres mil millones más que ahora) y se necesitará 20% más de agua de la disponible hoy en día. La convención Ramsar, en su orientación a la protección de los humedales, indica que los acuíferos almacenan un 97% del agua dulce no congelada en el mundo y aporta agua potable a un tercio de la población mundial. Así mismo en Asia más de mil millones de personas dependen de aguas subterráneas y en Europa el 65% del total del agua utilizada en redes públicas proviene del subsuelo.

Al problema de escasez se agrega el peligro de la contaminación. La recarga por infiltración de los acuíferos arrastra consigo contaminantes que pueden estar presentes sobre el terreno, disminuyendo el ya reducido porcentaje de agua potable que existe bajo tierra. Se podría pensar, que los contaminantes que ingresen a los sistemas subterráneos afectarían tan solo a aquellas comunidades, empresas o fincas que se surten directamente de la extracción por pozos. La realidad es que el agua subterránea, en la mayoría de los casos, no es estática, se mueve, con velocidad variable hacia distintos cuerpos de agua en su camino al mar.

Un ejemplo de esto se extrae de la mortandad de ballenas Beluga, reportadas en el río San Lorenzo (Canadá), como consecuencia de la contaminación con organoclorados utilizados para el control de plagas (PCB´s, DDT, MIREX), hidrocarbonos aromáticos policíclicos y detergentes. Se ha

verificado que estos son contaminantes causantes de más de 17 tipos diversos de cáncer, mutaciones (incluyendo casos de hermafroditas) e infertilidad en las crías de estos cetáceos. Algunos químicos, abolidos hace varias décadas aparecen en el río, transportados por las aguas subterráneas, desde ciudades, industrias y campos de cultivo. Algunos de estos insecticidas, fueron creados para el control de plagas específicas, en particular el MIREX, que se desarrollo para el control de las "hormigas de fuego" que se propagaron sin control en Norte América. Con él, no sólo no se ha logrado detenerla, sino que se generó un problema adicional en importantes reservorios de agua dulce, por acumulación del pesticida.

El corolario y la reflexión de este hecho es resaltar el efecto del retraso en la aparición de las consecuencias de la contaminación. Se puede asumir, fácil y equívocamente, que al verter alguna sustancia en la tierra ésta queda restringida al lugar del derrame; pero en la mayoría de los casos, más tarde que temprano algunos contaminantes aparecerán nuevamente; la duda es cuando, donde, en que cantidad y por cuanto tiempo.

En muchos países, este hecho ha llevado a desarrollar estrictas políticas reguladoras y de control, enfocadas a la preservación de los reservorios de aguas subterráneas para su uso futuro, siendo el primer paso su estudio y comprensión (World Commission on Protected Areas (WCPA). 1997)

En Venezuela los reservorios kársticos de aguas subterráneas aún no han sido bien evaluados, desconociéndose por lo general su magnitud y principales características hidrológicas. No obstante un gran esfuerzo se ha realizado en la exploración de numerosas cavidades, no se tienen delimitadas zonas de recarga o patrones de flujo.

Una decena de las cuevas más grandes del país, conforma un importante sistema hidrológico subterráneo en el estado Zulia. Ríos como el Socuy o el Guasare se originan y trascurren (en ocasiones subterráneamente) en un acuífero kárstico o calcáreos, siendo fuentes de agua de las principales ciudades e industrias de la región zuliana.

De forma similar, las regiones montañosas del estado Falcón, están dominadas por una extensa formación kárstica, que carece de estudios hidrogeológicos. A lo largo de toda la costa del estado, desde la ciudad de Coro y pasando la población de Tucacas, se observa al sur un continuo paisaje kárstico. Éste cobija, con toda seguridad, un número muy importante de acuíferos, como lo expone la gran cantidad de manantiales existentes que conservan su caudal, aún en sequías muy severas. Estas condiciones se repiten en mayor o menor escala en otras zonas kársticas existentes en: Lara, Carabobo, Miranda, Anzoátegui y Monagas, entre otras. (Urbani, 1971).

Es preciso, dada la extensión y vulnerabilidad de los sistemas kársticos, que se dedique un mayor esfuerzo en determinar sus principales características, para comprender sus patrones de flujo, áreas de recarga y puntos más vulnerables para su contaminación.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA

1.1 Planteamiento del problema.

Es importante diferenciar entre las distintas zonas kársticas cuando estamos en presencia de un acuífero. Un acuífero (del latín *aquí* = agua y *ferre* = cargar) debe cumplir una serie de condiciones, que le permitan almacenar y transmitir cantidades significativas de agua, de forma económicamente rentable. Esto se le puede atribuir, por la acumulación de varios factores:

En primer lugar, a bajas velocidades de flujo, que permiten que el agua, drene lentamente, debido a las condiciones porosas que predominan en el subsuelo.

En segundo lugar, los grandes volúmenes que pueden ser ocupados por agua subterránea, permiten retener cantidades de agua muy superiores a lo que observamos en lagos y ríos, siendo estos por lo general una pequeña expresión del agua que subyace.

Por otra parte, el origen geológico del material que conforma los acuíferos, establece diferencias según las cuales pueden ser divididos en: aluviales, sedimentarios, glaciares, ígneos y metamórficos.

Dentro de estos, encontramos que en las regiones tropicales, los acuíferos sedimentarios y aluviales, abarcan el más amplio espectro y más aún, por su porosidad y grandes volúmenes, los sedimentarios se constituyen en los reservorios de mayor importancia (Desarrollo de Aguas Subterráneas, UCV 1967).

Dentro de esta clasificación inicial, basada en su génesis, encontraremos en cada uno, características que los diferencian en base al tipo de roca que los conforman. En particular, en los sedimentarios, se encuentran acuíferos en areniscas, depósitos de arcilla y aquellos desarrollados por precipitación de carbonato de calcio ($CaCO_3$), secreciones o restos de organismos marinos, los kársticos. Por lo general los citados estratos se encuentran superpuestos y su orden depende de las características intrusivas o

regresivas de los antiguos sistemas costeros (Desarrollo de Aguas Subterráneas, UCV 1967).

Las arcillas, recién depositadas tienen una altísima porosidad (hasta 90%), logrando absorber grandes cantidades de agua, pero son incapaces de trasmitirla (acuiclusas). Adicionalmente, forman con facilidad lutitas e inclusive metamorfizan en pizarra, compactándose del tal modo que pueden llegar a suprimir cualquier espacio vacío en su interior, para convertirse con facilidad en estratos impermeables o acuífugos (Desarrollo de Aguas Subterráneas, UCV 1967).

Las areniscas, con porosidades entre 25 y 40%, pueden reducir estos valores por reacomodo de los granos, por procesos de precipitación química, e inclusive intrusiones magmáticas. Sin embargo, desde el punto de vista de la captación de agua, estas formaciones representan algunos de los mejores acuíferos (Desarrollo de Aguas Subterráneas, UCV 1967).

Los acuíferos kársticos no alcanzan, por lo general, a los volúmenes de agua existentes en depósitos de areniscas; aunque en algunas regiones, en su mayoría insulares, constituyen su principal fuente de agua.

En la caliza, y al contrario que en otras formaciones, con el paso del tiempo aumentan los espacios vacíos, debido a que los compuestos carbonatados que forman este tipo de roca son disueltos por ácidos orgánicos, (principalmente por ácido carbónico) presentes en todas las aguas dulces expuestas a la atmósfera (Ford y Williams, 1992).

Estos procesos químicos conjuntamente a la meteorización física de la roca, producen en las capas expuestas del carso (epikarst) fisuras, grietas y espacios vacíos. Esto incrementa sustancialmente los niveles de porosidad hasta lograr absorber casi totalidad del agua que precipita sobre él (Gilleson, 1998). Es por esto que estos acuíferos son verdaderas esponjas con un dominio absoluto de la escorrentía subterránea. En las áreas kársticas tropicales, como las existentes en Venezuela, es muy difícil encontrar cursos de agua

superficiales, encontrándose en algunos casos que el 97% del movimiento del agua es subterráneo (Gascoyne, 1974).

El incremento en la captación y la constante acción disolvente del agua, transforman fisuras y grietas en cavidades y conductos, cuyas dimensiones pueden representar volúmenes equivalentes a la Basílica de San Pedro, en Roma. Representativo de este hecho es la cueva El Samán, la más grande descubierta hasta el presente en territorio Venezolano, en la Sierra de Perijá, cuya entrada principal puede contener un área de tres campos de fútbol. (Boletín de la Sociedad Venezolana de Espeleología, 1996 y 1998).

En los conductos de estos acuíferos, el agua se mueve del mismo modo que lo haría en la superficie en un río de lecho rocoso, lo que confiere a este tipo de sistemas un flujo rápido, que caracteriza a los acuíferos fracturados. En el Karst se produce una mezcla variable entre flujo poroso y flujo por conducto (como canales abiertos a conductos a presión), en las galerías o fisuras que se encuentran en la zona freática. Por esta razón, el agua se desplaza con mayor velocidad, que en otro tipo de acuíferos.

Estas condiciones de flujo minimizan la capacidad filtrante, permitiendo que substancias o microorganismos no deseados, sean transportadas con muy poca o ninguna restricción a toda la extensión del acuífero.

La capacidad de infiltración y movilidad del agua confiere a este tipo de acuíferos una gran vulnerabilidad ante la contaminación, por lo que en muchos países se han establecido normas especiales para regular las actividades sobre ellos (World Commission on Protected Areas (WCPA). 1997).

Este hecho ha impulsado su estudio y una normativa específica que regula las actividades que se pueden desarrollar en su área de influencia. El tema del transporte de contaminantes en acuíferos kársticos es posiblemente el área de investigación más importante en la actualidad, en este campo de la hidrogeología (Vesper, Loop y White, 2003).

El estudio de los cuerpos de agua kársticos resulta obstaculizado, como en todo acuífero, por el hecho de encontrarse bajo la superficie del suelo, ocultando sus características básicas (Gilleson, 1998). Pero adicionalmente, la mezcla de diversos tipos de flujo establece la necesidad de desarrollar métodos de estudio particulares dentro de este campo de la hidrología. Ciertamente la posibilidad de recorrer algunas de las galerías de la zona vadosa (cuevas), permite transformar el problema, de analizar una "caja negra" a una "caja gris". (Ford y Williams 1992).

Un estudio hidrogeológico se puede interpretar como develar la cubierta que esconde a esta cuenca hidrográfica, obteniendo su divisoria de aguas, zonas de recarga y un estimado del caudal que produce la "cuenca subterránea".

Para establecer los límites de los sistemas subterráneos no-kársticos, la divisoria de aguas se asume directamente como lo que subyace a las características topográficas superficiales, determinadas por mapas, fotografías aéreas y sondeos de perforación. En acuíferos kársticos, este hecho puede ser asumido tan solo como una hipótesis inicial de trabajo, ya que la experiencia del estudio de innumerables sistemas muestra que las características particulares de la zona vadosa y freática sobrepasan a las divisorias de aguas superficiales (Ford y Williams, 1992).

Tomando el caso de un acuífero libre (no confinado), se pueden obtener los límites del sistema, de dos maneras:

- Trazando los contornos piezométricos de la mesa de agua y determinando las zonas de divergencia del flujo (divisoria de aguas).
- Utilizando trazadores, que determinan la ruta del agua subterránea desde distintos puntos de infiltración, hasta que reaparece sobre el terreno. De estas trayectorias, se infieren las líneas divisorias de las diferentes cuencas subterráneas.

Las técnicas de trazadores, constituyen una herramienta muy útil para el establecimiento de otros parámetros como: velocidad del agua, áreas de recarga

y descarga, posibles fuentes y rutas de contaminantes, porosidad y transmisividad (con ensayos en pozos). Adicionalmente se pueden utilizar en el estudio de corrientes marinas, movimiento de agua en lagos, velocidades de cauces superficiales y arrastre de sedimentos, entre otros.

Algunos factores, como la latitud, la geomorfología o el pH del agua, afectan notablemente los resultados de los ensayos de trazado. En particular en los trópicos se ha observado que algunos métodos, exitosos en latitudes medias, no brindan los resultados esperados, siendo los trazadores afectados por abundancia de sedimentos, temperatura, intensidad de luz solar, entre otros muchos factores reportados.

En Venezuela, existe tan solo una investigación hidrológica, desarrollada en medios kársticos, mediante la aplicación de trazadores. Esta, fue llevada a cabo por la British Cave Research Association (BCRA). Este estudio, realizado en la Serranía de San Luís en el Edo. Falcón, fue conducido por Gascoyne en 1974, utilizando substancias fluorescentes en la cuenca del río Hueque (Gascoyne, 1974).

El Dr. Dereck Ford en 1973, afirma tras una serie de ensayos realizados en Jamaica, "*...los trazadores colorantes convencionales pueden no ser adecuados para trabajos hidrológicos en áreas tropicales...*", trabajo del cual se desprende también, que las técnicas de trazadores biológicos han probado ser muy convenientes en algunas zonas del trópico (1973; cp. Smart y Smith, 1976).

En síntesis el presente trabajo se planteó realizar un estudio comparativo de diferentes métodos de trazado para establecer su efectividad bajo las condiciones reinantes en Venezuela sobre las calizas del Edo. Falcón. Se seleccionó un área representativa de un acuífero kárstico, incluyendo un área de recarga y diferentes manantiales. En ella, se procedió a "evaluar" diferentes trazadores, metodologías y técnicas de análisis. Durante la investigación se determinaron los inconvenientes, ventajas y desventajas de su aplicación y se caracterizó el medio donde eran aplicados.

Se puede explicar la estrategia a seguir con la analogía de un problema físico (o matemático) genérico, como lo muestran Lotka y Voltera (1925) al proponer un sistema de ecuaciones que representaba el equilibrio ecológico (1925; cp. Boice y DiPrima, 1985). Se puede modelar el acuífero en términos de sus relaciones de respuesta a la precipitación y tratarlo como la referida "caja gris" (Ford y Williams, 1992). En él, se quiere conocer una función de *n*-ésimo orden, que se expresa como *n* ecuaciones de primer orden, y que representan las diferentes respuestas que puede presentar el sistema (Boice y DiPrima, 1985).

En este trabajo se estudió en forma experimental una de las entradas al sistema subterráneo, de donde se obtendrían solo algunas de sus posibles respuestas del sistema, por ejemplo, B y C (Figura 1). Para resolver completamente este problema, es decir, conocer el funcionamiento hidrológico *del acuífero, se deberían haber estudiado las "n" entradas cubriendo todas las variables asignadas al sistema en estudio.*

En términos del proyecto, determinar la función, equivaldría a repetir los ensayos en otros *n*-1 puntos de entrada de agua al sistema, para lograr identificar zonas de recarga y descarga, rutas subterráneas diferentes (divisoria subterránea de aguas), cambios en las características físico-químicas del agua, etc.

Se busca entonces en el presente trabajo, establecer los métodos por los cuales a partir de una entrada (ENT 1, figura 1), se pueden obtener algunas de las respuestas de la función que se desea conocer, el **Sistema Kárstico del Cerro los Caracoles** en el Estado Falcón.

Estudios posteriores, podrán hacer uso de las conclusiones y recomendaciones que resulten de este trabajo, para proseguir con la obtención de las características globales del acuífero, si se busca obtener el modelo del *sistema y describirlo en su totalidad.*

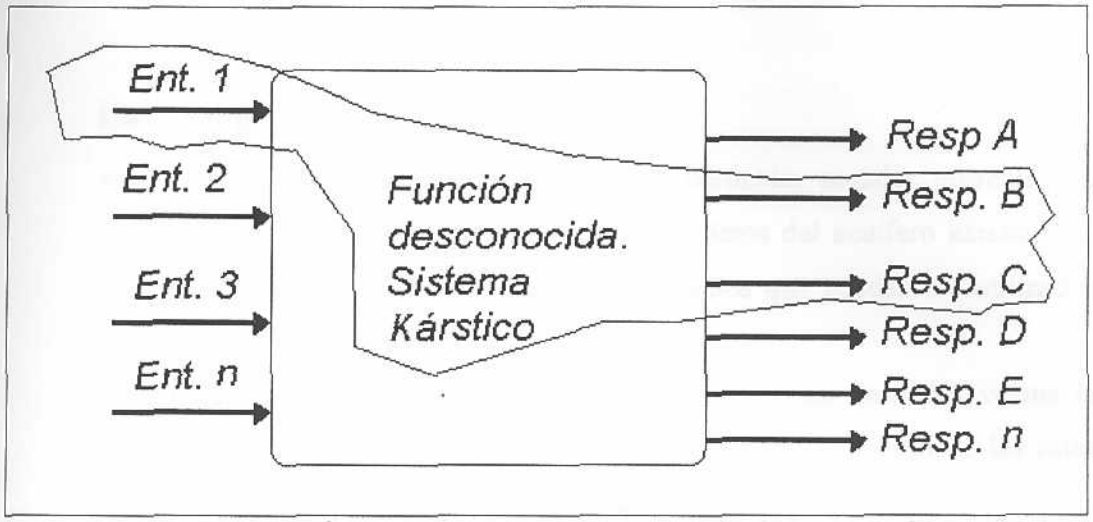


Figura 1. Analogía física con el problema y alcance planteados en el estudio.

1.2 Interrogantes del estudio.

- ¿Cuales podrían ser las substancias más convenientes para desarrollar estudios de trazado en acuíferos kársticos en el ambiente húmedo tropical existente en Venezuela?
- ¿Cuáles son las características del agua del área de estudio y como se relacionan con la detectabilidad de los trazadores a ser utilizados?
- ¿Son los elementos minoritarios o traza presentes en el agua posibles indicadores de los patrones flujo subterráneo en acuíferos kársticos tropicales?
- ¿Cuál es la metodología que se puede seguir para el estudio de acuíferos kársticos, en base a los elementos traza presentes en el agua?

1.3 Objetivo general.

Evaluar diversas metodologías para realizar ensayos de trazado, acorde a las condiciones hidrogeológicas existentes en acuíferos kársticos bajo las condiciones de un bosque tropical.

1.4 Objetivos específicos.

- Determinar los elementos traza y en particular metales presentes en muestras de agua de manantiales y sumideros del acuífero kárstico del Cerro los Caracoles para identificar aquellos que puedan ser utilizados *como trazadores naturales.*
- Comparar los beneficios del uso de metales traza naturales versus la utilización de trazadores artificiales en el establecimiento de las rutas preferenciales de flujo subterráneo en el área de estudio.
- Determinar la eficacia del Bromo y la Fluoresceína como trazadores, al ser aplicados sobre la ruta de flujo subterráneo señalada por el análisis de los metales traza naturales.
- Determinar la efectividad de muestreadores integradores de carbón activado producidos a partir de fibras de concha de coco, para la recuperación de trazadores artificiales en agua.

1.5 Justificación del estudio.

La facilidad con que un contaminante logra difundir en acuíferos kársticos y la imposibilidad de actuar sobre un eventual derrame, ameritan la adopción de criterios severos sobre el desarrollo sustentable de las actividades que puedan afectar a estos sistemas.

Por este motivo, organismos que realicen monitoreo ambiental y estudios de impacto ambiental requieren contar con técnicas para la evaluación de futuros proyectos que se desarrollen en el área de influencia de regiones kársticas.

Adicionalmente, como una herramienta para la evaluación a largo plazo, es preciso la adquisición de datos periódicos confiables, repetibles y comparables, basados en el establecimiento de técnicas apropiadas para cada

región. Ante la escasez de estudios hidrológicos desarrollados en el país sobre acuíferos kársticos, se requiere desarrollar estudios locales que permitan incrementar el entendimiento de las técnicas fundamentales utilizadas para su caracterización; así como identificar los trazadores que presenten un mejor comportamiento en base a las condiciones físico - químicas del medio.

Paralelamente, la obtención de valores de la afectación del sistema en base a la caracterización física, química y biológica del agua, será de gran valor para futuros análisis.

CAPÍTULO II

EL MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

2.1 Aspectos teóricos asociados al tema de Investigación.

2.1.1 Acuífero kárstico.

Los acuíferos kársticos, al igual que ocurre con otro tipo de formaciones, se pueden clasificar en confinados, emperchados y libres.

Acuífero confinado, es aquel contenido entre dos estratos de rocas impermeables o acuifugas, que son incapaces de absorber o transmitir cantidades significativas de agua.

Las capas acuifugas, que suelen acompañar a los estratos calcáreos o kársticos, son por lo general rocas procedentes de arcillas (Lutitas, Pizarra), limo (Limonita) o arena (Areniscas, Cuarcita). Cuando las arcillas o limos, aun no han formado alguno de estos tipos de roca, poseen suficiente espacio poroso para almacenar grandes cantidades de agua, pero retienen tan fuertemente a las moléculas de agua, que son incapaces de trasmitirla, formando acuiclusas.

En ocasiones, es posible que capas calcáreas o de areniscas, transmitan el agua a tasas muy bajas, como es el caso de capas de arena calcificadas por precipitación de carbonato de calcio o capas de roca caliza, que aun no han desarrollado una buena porosidad. En este caso se les conoce como acuitardos.

En los **Acuíferos libres**, los límites están dados, en la superficie, por el nivel libre de agua, también conocido como mesa de agua o nivel freático. Este, en realidad no representa un punto donde termina el agua, sino, el punto donde la presión de ésta es igual a la presión atmosférica. El agua que se encuentra por encima de este nivel forma la franja capilar, que es una zona donde se registran presiones negativas, debido a que el agua es izada por efecto de la tensión superficial.

El estrato inferior, puede estar conformado por una capa impermeable, que en ocasiones es una zona de la propia roca caliza, donde los efectos de disolución, aún no han producido una porosidad significativa (Gillieson, 1998).

Los acuíferos kársticos han sido clasificados en tres tipos, con base en la naturaleza del flujo subterráneo. Un criterio adaptado de Fetter (1980), Milanovic (1981) y White (1969) se muestra a continuación; tomado de, Application of Dye-Tracing Techniques for Determining Solute-Transport Characteristics of Ground Water in Karst Terranes, United States Environmental Protection Agency ([EPA], 1988):

1. Acuíferos kársticos de flujo difuso. Comúnmente se desarrollan en rocas dolomíticas o calizas con alto contenido de yeso. El movimiento del agua es laminar, sobre juntas o planos de estratificación que han sido ligeramente engrosados por disolución. En este caso, aunque las cuevas están presentes, son pequeñas y no están interconectadas. La descarga se produce a través de pequeños manantiales o resurgencias. La mesa de agua está bien definida.
2. Acuíferos kársticos de flujo libre o en conductos. Se producen en masivas y gruesas capas de roca soluble, donde el flujo es concentrado en un sistema de conductos bien definido e interconectado, que asemeja a un sistema de tuberías. Las velocidades de flujo son similares a las de cauces superficiales y por lo general son turbulentos. La descarga se produce en una única y gran surgencia. La mesa de agua es virtualmente plana, ya que el drenaje es extremadamente rápido.
3. Acuíferos kársticos de flujo confinado. Están contenidos por capas de baja conductividad hidráulica (como arenas poco permeables o arcillas), generadas por condiciones estratigráficas o estructurales, originando un control en la tasa y dirección del flujo. El flujo no se concentra en los conductos y el confinamiento puede ocurrir a grandes profundidades. Un buen ejemplo de este caso es el acuífero de la Florida en Estados Unidos.

Es importante resaltar el hecho, de que al elevarse el nivel freático (o piezométrico) en los acuíferos kársticos, por ejemplo, tras fuertes precipitaciones, se pueden activar algunos conductos ubicados en niveles inundables de la zona vadosa y modificar la divisoria de aguas, por lo que su estudio debe contemplar diferentes estaciones del año. Su estudio requiere de una mezcla de conceptos de hidrología superficial y subterránea (White, 2002)

2.1.2 Procesos de carbonatación y disolución en sistemas kársticos.

Estos procesos ocurren frecuentemente en forma simultánea en distintas áreas del interior de un sistema kárstico activo (activo, implica con movimiento de agua a través de él). En el proceso de carbonatación se combina el CO_2 (que es el más soluble de los gases atmosféricos) disuelto en el agua, con óxidos de Ca, Mg, Na y K, resultando en la formación de carbonatos o bicarbonatos de estos metales (Desarrollo de aguas subterráneas, UCV, 1967).

Las aguas subterráneas en rocas carbonatadas (calizas y dolomitas), contienen un muy bajo contenido de elementos traza, por el corto tiempo de residencia y por las bajas concentraciones presentes en la matriz de calcita (Kilchman, Waber, Parriaux y Bensimon. 2004).

El proceso de carbonatación se observa claramente en las formaciones presentes en las cavidades, como estalactitas o estalagmitas. Estas se componen basicamente de carbonato de calcio (*calcita*) $CaCO_3$ o de *dolomita* $CaMg(CO_3)_2$, que se deposita al evaporarse el agua que escurre a través o sobre ellas.

El fenómeno inverso, se presenta en la disolución, cuando el agua remueve el Ca o el Mg del carbonato de calcio o la dolomita, que por lo general constituyen los componentes principales de la roca caliza. La mayor solubilidad de los minerales carbonatados, se produce por la acción del ácido carbónico (H_2CO_3), producto de la hidratación del CO_2 atmosférico, como se aprecia en la siguiente ecuación:

$$CO_{2(gas)} \rightarrow CO_{2(acuoso)} \quad [1]$$

$$CO_{2(acuoso)} + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad [2]$$

Otros ácidos presentes en el suelo, aportan iones de hidrogeno adicionales, pero el efecto predominante en el proceso de disolución está siempre en manos del ácido carbónico, siendo esta composición una característica de todas las aguas frescas expuestas a la atmósfera (Ford y Williams, 1992).

Este ácido se disocia según las siguientes reacciones:

$$H_2CO_3^0 \rightarrow H^+ + HCO_3^- \quad [3]$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^= \quad [4]$$

Por su parte el carbonato de calcio (o aragonita, cuando el $CaCO_3$ forma cristales orto-rombicos) y la dolomita, se disuelven como se muestra a continuación:

$$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{++} + CO_3^= \quad [5]$$

$$CaCO_3 + H_2CO_3^0 \leftrightarrow Ca^{++} + 2HCO_3^- \quad [6]$$

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow Ca^{++} + Mg^{++} + 2CO_3^= \quad [7]$$

$$CaMg(CO_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow Ca^{++} + Mg^{++} + 4HCO_3 \quad [8]$$

Los compuestos disueltos por el agua, son llevados con ella en solución, resultando así la descomposición de las rocas que las contenían y cargando al agua con siete especies disueltas: Ca^{++}, H^+, H_2, $CO_3^=$, CO_3, HCO_3^-y OH^- (Ford y Williams, 1992).

También la vegetación ayuda en este proceso, aportando ácidos orgánicos, cuando líquenes y raíces toman ciertos elementos químicos de las rocas (Desarrollo de aguas subterráneas, UCV, 1967). Diversos iones e

isótopos naturales o no (incluyendo contaminantes o substancias de origen antropogénico), se integran al agua a su paso por los diferentes estratos del suelo y rocas, constituyéndose en una marca indeleble, que puede ser utilizada para determinar algunas propiedades del sistema, así como establecer su procedencia (trazadores naturales).

Los trazadores ambientales (naturales) son el único medio para estimar el recorrido subterráneo a escala geológica y la combinación de varios de ellos reditúa en mejores resultados (Alberich, Brunner y Kinzelbach. 2004).

Finalmente, el proceso de disolución produce espacios vacíos en la roca caliza, que eventualmente pueden ser ocupados por el agua. Esto se conoce como *porosidad* (n) y se define como la fracción del volumen total, ocupada por los espacios vacíos o poros, $n = V_{poros} / V_{total}$ e indica aproximadamente, la cantidad de agua que puede ser almacenada en un momento dado (Gillieson, 1996)

2.1.3 Permeabilidad y conductividad.

Una propiedad del acuífero, que se deriva de la porosidad es la **conductividad hidráulica** (K), que algunas veces es incorrectamente llamada **permeabilidad** (k). Esta última, también llamada permeabilidad intrínseca, es una medida de la habilidad del material de transmitir fluidos, y depende de las propiedades físicas del material (especialmente del tamaño de los poros, de su forma y distribución). Por otra parte, la conductividad hidráulica refleja las propiedades del medio y del fluido (Ford y Williams, 1992).

Con el tiempo algunos poros se unirán, produciendo fisuras, que pueden a su vez ensancharse, formando conductos, lo que se denomina en sistemas kársticos, *porosidad de conducto.* Estos conductos pueden variar mucho en sus dimensiones, desde pequeñas fracturas de disolución (de 1 a 100 mm) hasta galerías de gran tamaño, llegando inclusive a 30 o más metros de diámetro. En realidad cada acuífero kárstico debe ser visto como la mezcla de tres tipos de poros o espacios vacíos: poros propiamente dichos, fisuras y conductos.

En base a esto, los acuíferos pueden ser llamados porosos (granulares), fracturados (fisuras) o de conducto. Al ser un acuífero kárstico una combinación de estos tres tipos de porosidades, el estudio del sistema presenta particulares dificultades. Su análisis, asumiendo un flujo completamente poroso, es decir obedeciendo la hipótesis de Darcy, por lo general sub-estimará las velocidades de flujo, desde la zona de recarga, en dos o tres ordenes de magnitud según lo establecido por Worthington (1991; cp. Gillieson 1998). El hecho de que estos sistemas, presenten flujos a través de fisuras y conductos, acarrea serias repercusiones en el desplazamiento de contaminantes y su predictibilidad.

Se demuestra que en condiciones de flujo alto, es posible utilizar la expresión de Dupuit para acuífero no confinado con flujo en estado estacionario, para obtener valores de permeabilidad (K) (Bonacci O. 1995).

2.1.4 El sistema kárstico de drenaje subterráneo.

Dentro de un acuífero kárstico podemos identificar varias subdivisiones o estratos básicos que los integran en la mayoría de los casos:

1. Zona de aireación, insaturada o vadosa.
   a. Suelo o zona cutánea.
   b. Zona subcutánea o epikárstica (capa del Karst extremadamente fracturada y disuelta)
   c. Zona de libre drenaje y percolación.
2. Zona intermitentemente saturada (epi-freática o zona de inundación).
3. Zona saturada o freática.
   a. Zona freática poco profunda.
   b. Zona freática profunda.
   c. Zona freática estancada.

En la zona insaturada, por encima de la mesa de agua, los vacíos de la roca están solamente en parte ocupados por el agua, excepto tras fuertes

lluvias, cuando algunos se llenan completamente. En esta zona el agua drena libremente hacia abajo en un proceso de varias etapas, donde el agua y el aire coexisten en poros y fisuras (Ford y Williams, 1992). Este tipo de drenaje, recarga o infiltración al acuífero, más bien lento y difuso, es conocido como autogénico (*autogenic*) o "generado en sitio", es decir, cuando la lluvia es absorbida directamente por la roca sin desplazarse sobre el suelo. Este tipo de infiltración, puede ser a su vez concentrada o difusa, como se observa en la Figura 2.

Otro tipo de recarga es posible cuando se origina por la escorrentía superficial, que por lo general ocurre en capas no kársticas adyacentes, impermeables o semi-permeables. A estas, se les conoce como alogénicas (*allogenic*) o "provenientes de otro lugar" (EPA, 1999). Estas entradas de agua al sistema kárstico, por lo general representan una entrada puntual y rápida al sistema subterráneo a través de cavidades (conductos). Sin embargo, en estratos semi permeables, ocurre también una recarga de este tipo en forma difusa, con el agua que se logra infiltrar en ellos (Figura 2). Estos son cauces que entran al sistema y que son denominados sumideros o pérdidas, haciendo alusión a la desaparición del cauce superficial.

Finalmente, el agua que ingresa y es almacenada en el acuífero emerge nuevamente a la superficie en una cota más baja, a través de una surgencia o manantial (EPA, 1989). Estas surgencias pueden ser aperturas que van desde escasos centímetros hasta varios metros de diámetro y el agua puede surgir a presión o por gravedad, iniciando un cauce superficial o alimentándolo (EPA, 1988).

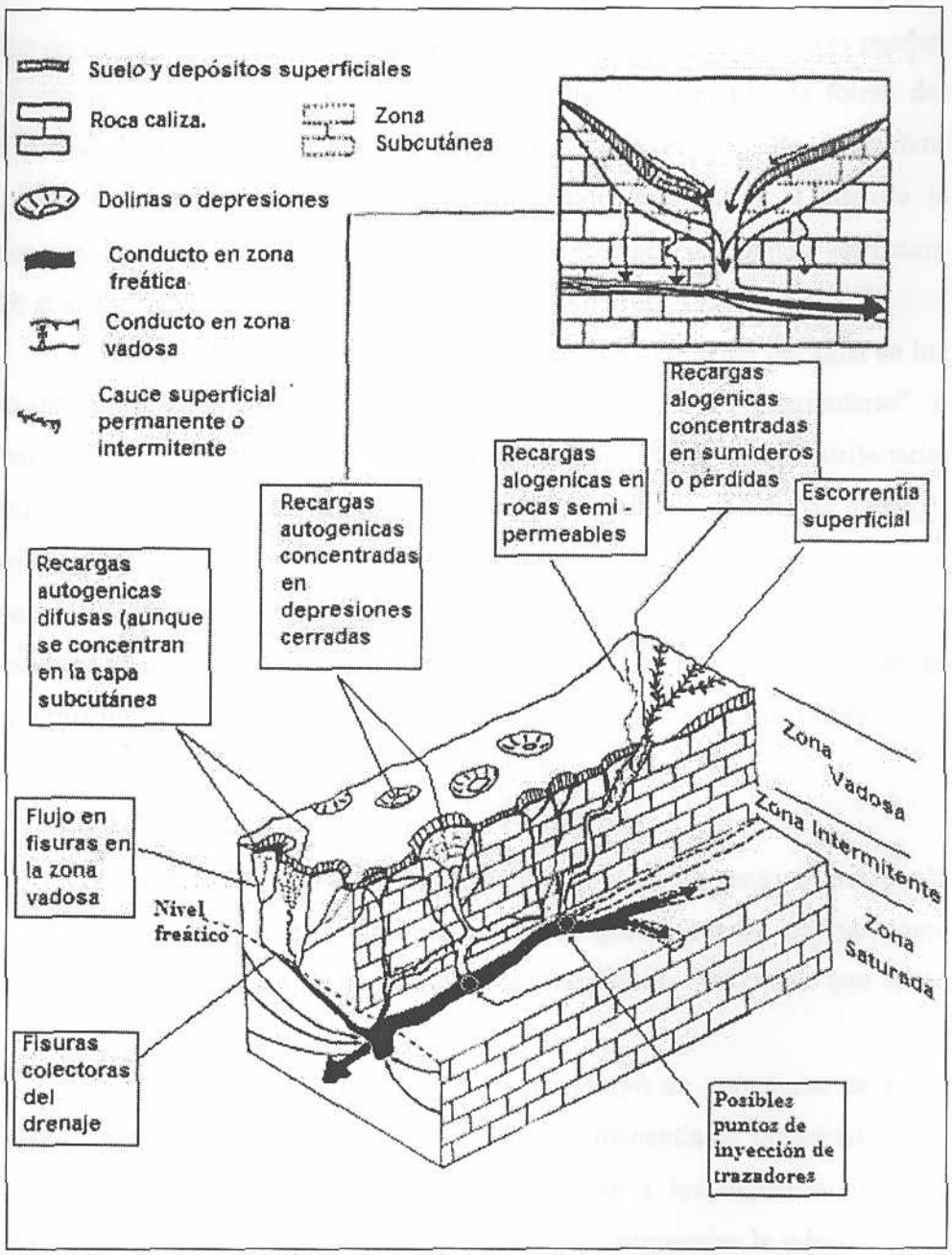


Figura 2. Corte esquemático de un sistema kárstico subterráneo. Estratos que lo componen, tipos de flujo y tipos de recarga. *Esquema tomado y modificado de (Application of dye-tracing techniques for determining solute-transport characteristics of ground water in karst terrains, 1988)*

Tales surgencias, representan un elemento clave en el estudio de este tipo de acuíferos, ya que sus características hidrodinámicas y químicas pueden revelar la estructura y composición del sistema. Por ejemplo, la forma del hidrograma de una surgencia es un reflejo único de la respuesta de un acuífero a la recarga por precipitaciones (pulsos), siendo la forma y la tasa de la recesión, fuente relevante de información sobre el almacenamiento y estructura del acuífero que alimenta al manantial (Ford y Williams, 1992).

Una de las características que distinguen el movimiento del agua en los acuíferos kársticos, es que pueden presentar un flujo "distributario" o "tributario". Esto quiere decir, que la cuenca subterránea, al ser distributaria, dispersará el flujo, en forma análoga a lo que ocurriría en el delta de un rió, u opuesta a la cuenca de un valle. Este efecto es de gran importancia en el transporte de eventuales contaminantes. Aunque su origen es diferente en acuíferos kársticos, se encuentran muchas similitudes entre los causes superficiales y los subterráneos (Quillan y Ewers, 1985; cp. EPA, 1989).

2.1.5 Mediciones de caudal. Vertederos.

Es necesario el registro de los caudales para el momento de evaluar la variabilidad de las especies químicas naturales que se puedan utilizar como trazadores y para estimar la cantidad de trazadores artificiales que serán inyectados.

En el presente estudio se diseño y construyó un vertederos de pared delgada acorde con las características de los manantiales observados. Un vertedero triangular con vértice de 90° se ajustó a los requerimientos. El objetivo del vertedero era observar, en dos de las surgencias la relación entre los trazadores y los cambios en el caudal. Otra opción considerada fueron los vertederos trapezoidales tipo Cipolletti.

El principio básico por el que se puede observar que el caudal que pasa sobre el vertedero depende exclusivamente de la altura del nivel libre, puede ser fácilmente visto aplicando la ecuación de Bernulli (Bolinaga, 1985).

Se demuestra que el flujo para vertederos triangulares se rige por la siguiente expresión (King, 1993.):

$$\mathbf{Q = 1.38 * \tan(\Theta/2) * h^{(5/2)}} \qquad [9]$$

- En nuestro caso, $\Theta = 90°$.
- h = altura de agua sobre el vértice del vertedero, medida aguas abajo, en la zona de flujo uniforme (m).

El valor de 1.38 ($m^{1/2}/s$), se obtiene de la expresión $[(8/15)*C_d*\sqrt{(2g)}]$, donde el coeficiente para las pérdidas hidráulicas del vertedero C_d, tiene un valor de 0.59 (adimensional), para niveles de agua entre $0.05 \leq h \leq 0.25$; g = 9.81 (m/s^2)

Para vertedero trapezoidal, se tiene que la expresión del caudal es la suma de los gastos de un vertedero rectangular y uno triangular, es decir:

$$\mathbf{Q = C_1*L'*h^{3/2} + C_2*(b/h)*h^{5/2}} \qquad [10]$$

- L′ = ancho base (m).
- b = base del triangulo (m).
- h = altura del triangulo (m).
- C_1 y C_2 Coeficientes de pérdidas hidráulicas ($m^{1/2}/s$).

En el caso particular del vertedero Cipolletti con z = (b/h) = (1/4), la pendiente de los costados es la necesaria para que el derrame de la porción triangular, sea igual a la disminución del derrame por las contracciones laterales. Por esto no requiere de corrección por las contracciones laterales, simplificando los cálculos a la forma usada para vertederos sin contracciones laterales (King, 1993).

La ecuación del vertedero Cipolletti es:

$$Q = 1.859*L*h^{3/2} \qquad [11]$$

- L = longitud real de la cresta (m).
- Coeficiente de pérdidas hidráulicas, Cd = 1,859 ($m^{1/2}/s$).

El vertedero Cipolletti, no resulta ser tan preciso como el triangular de 90°, ya que en que h esta elevado a la potencia de 5/2 en los vertederos triangulares, por lo que pequeñísimas fluctuaciones de nivel representan grandes alteraciones del caudal. Los trapezoidales se recomiendan cuando se debe aumentar el área de paso para caudales mayores; se recomiendan los vertederos triangulares para caudales inferiores a 0,03 m^3/s (King, 1993). Por estos motivos se elije el triangular de 90°.

Es importante que la altura h, se tome a una distancia de la abertura del vertedero, donde no se evidencien los efectos de restricción del flujo y la subsiguiente depresión de la lámina de agua (ver Figura 3).

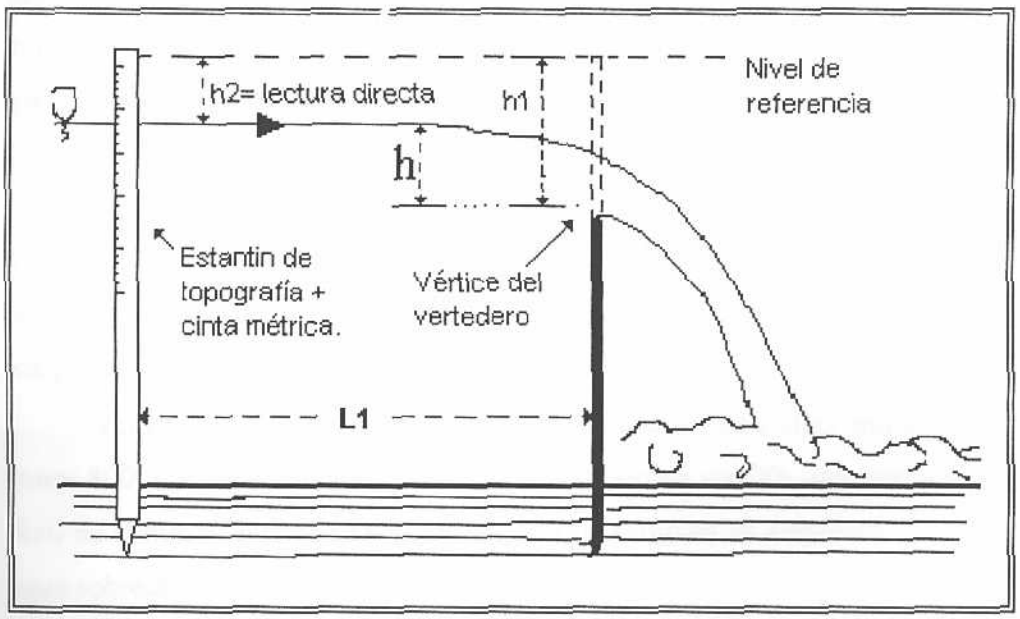


Figura 3. Corte del vertedero de pared delgada utilizado.

Algunos autores recomiendan como regla práctica que la distancia del punto de medición de la altura h, sea por lo menos 5 veces su valor ($L1 \geq 5h$), pero esto no es fácil de lograr en el campo. También es importante señalar que, en un tramo superior a L1, se debe lograr una sección de canal de riberas paralelas de ancho igual al vertedero, sección que definimos como canal de aproximación. Esta sección tiene el objetivo de asegurar un flujo uniforme (no turbulento) antes del vertedero.

2.1.6 Carbón activado.

Es un producto extremadamente poroso, llegando a desarrollar áreas superficiales de 1500 m^2 por cada gramo de carbón. La **activación** consiste en multiplicar el área superficial, mediante la creación de una matriz porosa durante la carbonización del material, para mejorar su capacidad absorbente. En este proceso se reordenan los átomos de carbono en anillos tipo benceno, para lograr una estructura cristalina reticular, similar al grafito. Existen básicamente dos formas de activación, un proceso físico o uno químico, aplicados generalmente a materias primas vegetales, en particular maderas, previamente carbonizadas (Labady, 1992). El tipo de proceso empleado y las variantes de ellos, determinan la distribución y el tamaño de los poros, es decir, sus características y calidad. Los poros en base a su tamaño pueden ser microporos (de 20 A° o menos), poros medios (entre 20 y 600 A°) y macroporos, que ya no contribuyen al área total, siendo solo vías de acceso a los poros medios y micro.

En los procesos físicos, se oxidan la materia prima a altas temperaturas (unos 800° C), generalmente utilizando una atmósfera de CO_2, que resulta más fácil de controlar que con O_2 (Labady, 1992). También es empleado vapor de agua sobrecalentado en otro tipo de procesos.

En la activación química se impregna el material de un agente activante (ácido fosfórico, ácido sulfúrico, etc.) para degradar la celulosa y luego se procesa por pirolisis en un horno a 400 y 800 °C con gases inertes.

El proceso que se produce entre el carbón y algunos solutos del medio que lo rodea es de **adsorción**, por el cual, los átomos en la superficie de un sólido atraen y retienen moléculas de otros compuestos, por las fuerzas de Van Der Vaals y/o electrostáticas (adsorción física). Por este motivo es que la capacidad de adsorción aumenta al presentar un sólido mayor área superficial. Para nuestro estudio una de las características de mayor interés, es que este tipo de adsorción es reversible, por lo que se pueden recuperar los elementos "capturados" por el carbón (Clarimex. 2003)

No obstante, se produce un proceso de adsorción química, pero este es de características irreversibles, salvo con procedimientos muy complicados.

Lógicamente, para que un compuesto pueda ser adsorbido eficientemente por el carbón activado, sus moléculas deben ser capaces de penetrar en los poros del mismo. Por esto, al momento de seleccionar el carbón que será empleado, se debe verificar que los poros tengan un diámetro mayor que las moléculas de la sustancia que se desea remover del medio.

Un concepto importante de mencionar es el **equilibrio de adsorción**. No es más que un equilibrio dinámico entre el número de moléculas que salen de la superficie del carbón y las que son adsorbidas, manteniendo constante el número de moléculas en la superficie del material absorbente. Este equilibrio será desplazado en función de la presión y la temperatura.

Algunos de los factores que afectan la adsorción del carbón en fase líquida son:

a. La temperatura: Una mayor temperatura permite que se logre el equilibrio más rápidamente, pero la cantidad de la sustancia adsorbida es menor. Por esto, si el tiempo no es una limitante, es conveniente una menor temperatura.
b. El pH: Se tiende a buscar un carbón que tenga un pH cercano al del proceso, no obstante generalmente la adsorción es más eficiente con pH bajo.

c. Tamaño de la partícula de carbón: Dado que el área del carbón es interna, la granulometría tiene muy poco efecto sobre la capacidad de adsorción, pero si sobre la velocidad en que se alcanza el equilibrio. Con un carbón granular el proceso es más lento que utilizando uno pulverizado.

2.1.7 Análisis químico de las muestras con el método de Fluorescencia por Reflexión Total de Rayos-X (TXRF).

La técnica de TXRF es una mejora de la anterior técnica de Fluorescencia de rayos X (XRF). El XRF se basa en la irradiación de una muestra utilizando una fuente de rayos X (radiación electromagnética), provocando que la excitación de los átomos de la muestra irradiada emita rayos X secundarios (fluorescencia de rayos X). Esta fluorescencia puede ser detectada y registrada en un espectro característico, donde sus picos representan a los átomos individuales que la componen. Los rayos X, primarios y secundarios que se producen, transmiten la energía, en un rango de energía de 0.1 a 100 Kilo-electrón-Voltios (KeV).

En la fuente generadora de rayos X se producen por el bombardeo de materiales (ánodo) con electrones acelerados al vacio en un tubo de metal y vidrio. Los electrones se generan en un filamento de tungsteno (cátodo caliente) y son acelerados hacia el ánodo por la aplicación de un alto voltaje. Los ánodos pueden ser de metales diversos como cromo, cobre o molibdeno, esto pone una limitante para la detección de ese mismo elemento en la muestra, al emitir el ánodo gran cantidad de energía en la longitud de onda específica del elemento que lo constituye. El voltaje y la corriente aplicadas a la fuente determinan la intensidad del rayo generado y por lo general están en el orden de 10 a 60 kV y 10 a 50 mA, suministrando varios kilowatios al equipo. De esta energía solo un 0.1% se convierte en radiación y el resto debe ser disipada con un sistema de enfriamiento con agua de 3 a 5 L/min.

Con el XRF, el haz de rayos X impacta la muestra en un ángulo aproximado de 40°, originando que al detector lleguen tanto las emisiones secundarias que se desean medir como parte del rayo primario. Este hecho origina errores sistemáticos en las lecturas.

En TXRF se emplea un ángulo de incidencia rasante de menos de 0.1° que permite la reflexión total del rayo incidente. Es esta alta reflectividad del soporte de la muestra la que elimina todos los espectros de fondo y permite rangos de detectabilidad de 10^{-1} a 10^{-5} ppm (Klockenkämper, 1997).

En el ensayo, pequeñas cantidades de la muestra (en nuestro caso una pequeña gota de 10 micro litros) fueron depositadas en el centro de un porta objeto de cuarzo. La muestra es luego evaporada al vacío y es excitada para que produzca la fluorescencia bajo la incidencia de los rayos X. La fluorescencia que se produce, genera un espectro de radiación, que es registrado por un detector de energía dispersiva de Si(Li).

En él, los fotones por diversas reacciones físicas producen electrones, que originan en el detector una serie de pulsos o cuentas características para cada elemento. El esquema de este proceso se muestra en las figuras 4 a y b.

El espectro de rayos X secundarios, estará integrado por dos componentes, los fotopicos (característico de la muestra analizada) y un espectro continuo (background).

El espectro es básicamente un histograma que almacena la información sobre el número de fotones que, con distintas energías, llegan al detector. Cada energía identifica un elemento químico y la cuantificación del área bajo los fotopicos permite obtener la concentración de cada elemento

La generación de los fotopicos, depende de que la energía supere la energía de unión de los electrones más internos de los átomos de la muestra, esta es la "energía de excitación crítica". Con estas energías los electrones más internos puede ser expulsado del átomo, creando un vacio que es llenado por un electrón de una capa más externa.

Figura 4a. Equipo de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) utilizado.

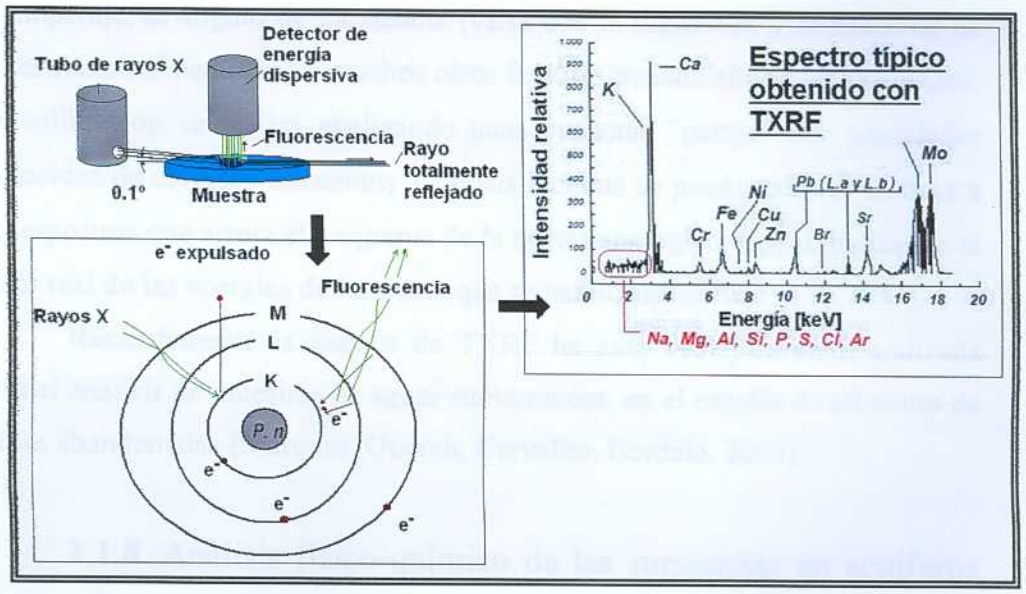


Figura 4b. Esquema del análisis por TXRF y espectro obtenido.

En este proceso se emite instantáneamente un fotón de rayos X, básico para el proceso de XRF y TXRF.

Esto se repite con todos los electrones hasta que un electrón libre reemplaza el electrón de valencia más externo. Los fotones emitidos de este

modo tienen iguales energías para los átomos de un mismo elemento generando picos que presentan un espectro característico para cada muestra. Los principales picos que se observan, provienen de las capas *K*-, *L*- o *M*- y designando como alfa al más intenso, beta al segundo y así sucesivamente (Klockenkämper, 1997).

El pico que aparece, no arroja directamente un valor de la concentración del elemento. Representa la probabilidad de que un electrón con la energía característica de un elemento químico sea registrado. Para establecer su concentración es preciso introducir a la muestra una cantidad conocida de un patrón (elemento conocido), que al aparecer en el espectro permite que los programas de análisis de espectros calculen las demás concentraciones.

Todo el proceso carece de exactitud si el equipo no es calibrado previamente a cada sesión de trabajo. La temperatura, la humedad, la corriente, el amperaje, el ángulo de incidencia (varia con la dilatación y contracción de las estructuras metálicas) y muchos otros factores pueden alterar los resultados. La calibración se realiza analizando unas muestras "patron" con cantidades conocidas de diversos elementos. Con sus lecturas se puede calibrar en base a los espectros que arroja el programa de la tarjeta analógico-digital, indicando el valor real de las energías de los picos que se han identificado.

Recientemente la técnica de TXRF ha sido ventajosamente utilizada para el análisis de muestras de aguas subterráneas, en el estudio de efluentes de minas abandonadas (Marques, Queralt, Carvalho, Bordalo. 2003).

2.1.8 Análisis físico-químico de las surgencias en acuíferos kársticos.

Las variaciones en la descarga de una surgencia, están usualmente acompañadas por cambios en la calidad del agua, en particular se producen cambios en las concentraciones de los iones en solución, conductividad eléctrica, elementos minoritarios, pH, dureza total, cantidad de sedimento y temperatura. Aunque muchas de estas son características físicas, más que

químicas, sus gráficas en función del tiempo pueden revelar el tipo de flujo presente en el acuífero kárstico (Gilleson, 1998).

La frecuencia y distribución de la conductividad específica del agua en las surgencias, puede ser utilizada para caracterizar los acuíferos. Según Bakalowicz y Margin, 1980 (cp. Gilleson, 1998) se puede lograr la siguiente clasificación:

- Los acuíferos con flujo poroso, presentan una alta conductividad y son uni-modales.
- Los acuíferos con flujo en fisuras, presentan una baja conductividad y son uni-modales.
- Los acuíferos con flujo en conductos o altamente karstificados, presentan un amplio rango de conductividades y por lo tanto son poli-modales.

Por ejemplo, la famosa agua mineral Evian (Francia) proviene de un acuífero kárstico de tipo poroso, ya que la gráfica de su conductividad específica versus frecuencia presenta un solo pico a una alta frecuencia, alrededor de 375 µS/cm a 20 °C. (Gilleson, 1998).

En 1959, Jakucs realizó la inyección de un trazador (fluoresceína), justo antes de una tormenta, acompañándolo de un muestreo de calcio, cloro, turbidez y caudal. Observó en sus resultados que el pulso de la recarga llegó antes que el trazador, a pesar de que este había sido introducido varios días antes de suscitarse la tormenta. El Ca^{++} aumentó al inicio de la creciente en la surgencia (o descarga), debido al desplazamiento de agua con un largo tiempo de residencia en la zona freática, que fue desplazada por un efecto tipo pistón (flujo en conducto) (1959; cp. Gilleson, 1998).

Algunos de los elementos que son utilizados como indicadores básicos en el estudio de los componentes de un flujo de agua subterránea son ^{18}O, ^{3}H (tritio), K, Na, Ca, Mg, Br, Cl, SO_2, H_2CO_3 y la conductividad específica entre otros.

Resulta muy difícil identificar el agua de la zona subcutánea, como opuesta a la zona freática, ya que en un sistema simplemente autogénico, existirá poca diferencia en las características químicas de ambas. Sin embargo en un sistema mixto autogénico - alogénico, los conductos freáticos estarán mayormente influenciados por los cauces alogénicos de entrada. Estos, en esencia tienen menos cantidad de Calcio que el agua depositada en la zona subcutánea.

Las pérdidas por evapotranspiración del suelo, durante la época de sequía, tienden a incrementar los niveles de Cloro en el agua de la zona cutánea o epikárstica. Al producirse una tormenta se desplazará el agua rica en Cl^-, revelándose este hecho, en un pico generado en la gráfica del análisis del elemento en la surgencia. Interpretaciones similares, pueden ser hechas con otros elementos presentes en el agua del sistema, que marcan la procedencia de la recarga del acuífero (Ford y Williams, 1992).

2.1.9 Uso de trazadores en acuíferos kársticos.

En la práctica de las técnicas de trazadores, constituyen por lo general el método más viable y satisfactorio para extraer la información de los acuíferos kársticos. Se puede obtener información importante sobre: tiempo de tránsito (o recorrido subterráneo), persistencia y dispersión de potenciales contaminantes, delimitación de la cuenca subterránea y rutas de flujo, zonas de recarga y modelos hidráulicos (EPA, 1988).

Como se mencionó en el capítulo I algunos de los principales métodos desarrollados con este fin, pueden ser agrupados en: Trazadores naturales, pulsos hidráulicos y trazadores artificiales.

2.1.9.1 Trazadores naturales.

- ***Flora y fauna, en particular, microorganismos.***

Por lo general las aguas kársticas de las surgencias son examinadas en busca de virus y bacterias para asegurar su higiene y de resultar contaminadas, rastrear la posible fuente. Los acuíferos kársticos, por sus características hidráulicas, son muy malos filtros (Ford y Williams, 1992).

- ***Iones en solución.***

Como ya se ha mencionado, algunos iones naturales como Cl y Ca, son empleados como trazadores. Los cloruros son muy utilizados para determinar la interfase entre agua dulce y salada que se presenta en los acuíferos costeros. Asimismo la variación en las concentraciones de iones calcio es empleada para determinar los tiempos de tránsito y las rutas de flujo, especialmente en la zona vadosa (Ford y Williams, 1992).

- ***Isótopos de ocurrencia natural en el ciclo hidrológico.***

Como ^{16}O, ^{18}O, ^{2}H (deuterio), ^{3}H (tritio), ^{12}C, ^{13}C y ^{14}C, y con menos frecuencia, argón, helio, kripton, nitrógeno, radio, radón, silicio, azufre, torio y uranio, son utilizados en estudios hidrológicos. Sus principales usos son:

- Como marcador de un tipo particular de agua, para ser relacionada con su lugar de origen.
- Identificar mezclas de agua de distinta procedencia.
- Obtener información de las velocidades de flujo y su dirección.
- En el caso de contar con isótopos radioactivos, proveen el espectro de edades o tiempo de residencia del agua, al comparar con los valores de isótopos atmosféricos, en función de su decaimiento natural.

Los isótopos radioactivos como ^{3}H y ^{14}C, son de ocurrencia natural en la atmósfera y por ello son muy utilizados para fechar aguas subterráneas en

función de su vida media ($T_{1/2}$: 12.43 y 5730 años respectivamente). Sin embargo variables como las explosiones termonucleares y la latitud, afectan su concentración, hasta con un factor de 5, dificultan la interpretación de los resultados. Pero por otra parte algunos cambios, como los estaciónales son aprovechados para determinar períodos de recarga o sus fluctuaciones anuales (Ford y Williams, 1992).

Las concentraciones de tritio han sido muy utilizadas para fechar las aguas subterráneas, debido a que su tiempo de vida media ($\Gamma_{1/2}$ = 12.43 años) resulta adecuado a la escala temporal considerada. Pero en vista de un actual decrecimiento de este en los reservorios kársticos, su uso esta siendo desplazado por otros isótopos radioactivos de ocurrencia natural (Ford y Williams, 1992).

2.1.9.2 Pulsos Hidráulicos.

- ***Pulsos naturales de descarga, solutos y sedimentos.***

Fuertes tormentas pueden inyectar pulsos de agua al acuífero, originando con un cierto retraso de tiempo un pico de flujo (Q máx.) en las diferentes descargas del sistema. El período de retraso en la aparición del pulso, depende de la estructura y de la tasa de almacenamiento del sistema de drenaje kárstico.

Así, para un sistema donde el agua pasa principalmente por conductos o galerías (cuevas), ésta será almacenada temporalmente en ellas, si no ha recibido precipitación alguna por un período apreciable de tiempo. En este caso, lo más probable es que el agua que infiltra al sistema sea retenida en poros y fisuras, generando una muy lenta y modesta respuesta a la descarga.

En caso contrario, si se han ocupado previamente todos los espacios vacíos, el pulso será rápidamente transmitido y generará un fuerte pico en el hidrograma de descarga, emulando al hidrograma de entrada, salvo por una pequeña amortiguación (Ford y Williams, 1992).

Generalmente la descarga de un acuífero kárstico se realiza a través de una serie de manantiales, que pueden ser jerarquizados sobre la base de su caudal y en función a su ubicación a diferentes cotas de altura en el valle. Las surgencias más elevadas por lo general son alimentadas por las crecientes (manantiales de inundación), las más bajas son mayormente alimentadas por el flujo base del acuífero (manantial de bajo flujo) y otras presentan características intermedias entre ambas. No resulta fácil observar un manantial de bajo flujo, ya que suelen estar en zonas bajas del valle y cubiertos por sedimentos de la cuenca. Sin embargo de contar con un registro detallado de los caudales de descarga del acuífero, se pueden diferenciar por la relación entre mínima y máxima descarga (Gilleson, 1998).

El hidrograma de la descarga usualmente decrece exponencialmente hacia el flujo base. Por tal motivo se puede expresar la recesión del flujo base, mediante una expresión exponencial, que representa la curva de abatimiento normal:

$$\mathbf{Q(t) = Q_0 * e^{-\alpha t}} \qquad [12]$$

En la ec. [12] el caudal registrado Q m^3/s, depende del valor de Q_0 m^3/s que representa el caudal base o el flujo en un instante (t = 0); t (s) es instante de tiempo en que se obtiene Q y α (1/s) del exponente de recesión. El coeficiente α es la constante de decaimiento exponencial característica del manantial (Ford y Williams, 1992).

La forma de la recesión (coeficiente α), puede ser utilizada para determinar el tipo de surgencia según una clasificación propuesta por Worthington (1991; cp. Gilleson, 1998), donde se definen surgencias de: flujo alto, de flujo bajo, de inundación, o una combinación de flujo bajo e inundación.

Según Gilleson (1998) los manantiales de "flujo alto" son relativamente raros, en ellos el coeficiente α es constante. Los de "flujo bajo" pueden ser de

dos tipos, de pérdida o de ganancia, siendo ambos controlados por una fuerte restricción del caudal en su descarga:

a) Los de pérdida o de alto nivel, son aquellos donde al elevarse el nivel piezométrico a causa de una tormenta, durante la recarga, se activa un conducto de descarga que mantendrá constante el nivel freático y origina un suave descenso en el valor de α.

b) Los de ganancia (o de bajo nivel), presentan una curva de recesión cóncava y α decrece de forma similar a la recesión del hidrograma

La combinación de flujo bajo e inundación otorga la característica distintiva de un flujo muy constante y un valor de α constante o que decrece muy lentamente en función de la magnitud de la recarga. Para "manantiales de inundación" α decrece linealmente y su pendiente dependerá de la velocidad de la recesión (Gilleson, 1998).

- ***Pulsos generados artificialmente.***

Se consideran artificiales cuando son generados por el colapso de represas temporales o aliviaderos de presas. Es una medida efectiva para demostrar conexiones de punto a punto en largas distancias y en extensas zonas inundadas. Pero en esencia los métodos de análisis son los mismos que los empleados para pulsos naturales.

2.1.9.3 Trazadores artificiales.

Un gran número de substancias son añadidas al agua para establecer diversas propiedades de los acuíferos, principalmente en los kársticos. Para que estas sean apropiadas como trazadores artificiales deben cumplir algunas características básicas que enumeramos a continuación: (Ford y Williams 1992).

- No deben ser tóxicos, ni para su manipulación, ni para el ambiente, ni para los potenciales consumidores de la fuente de agua.
- Altamente solubles en agua y con una densidad similar.

- De flotabilidad neutra, en caso de que sean partículas, y suficientemente finas para evitar las pérdidas por filtración.
- No deben producir ambigüedades a la hora de su detección en bajas concentraciones.
- Resistentes a perdidas por absorción, intercambio iónico y degradación fotoquímica.
- No deben ser mayormente afectadas por alteraciones del pH o cambios de temperatura.
- Deben ser susceptibles a ser analizadas cuantitativamente.
- Que sean fáciles de inyectar y tecnológicamente simples de detectar.
- Preferiblemente de bajo costo y de fácil obtención.

Las técnicas de trazado con este tipo de elementos, no son utilizadas tan solo para determinar los límites de la cuenca subterránea o probar conexiones punto a punto entre zonas de recarga, surgencias o pozos. También son empleada para determinar la conductividad hidráulica, por dilución en inyección en pozos, con técnicas de radio isótopos, dilución de sales y fluorometría.

Algunos de los trazadores de este grupo, pueden ser agrupados en:

- ***Substancias detectables radiométricamente.***

Es deseable que este tipo de trazadores reúnan una serie de condiciones adicionales a las descritas anteriormente (International Atomic Energy Agency, [IAEA]. 1983):

- Los isótopos deben tener una vida media comparable con el tiempo de observación esperado, para evitar contaminación e interferencias si se requiere repetir los experimentos.
- No deben ser absorbibles por el suelo, raíces o rocas.
- Es preferible medir la radioactividad en campo, por lo que se sugiere el uso de emisores gamma o en su defecto, emisores beta.

- El isótopo debe ser disponible a un costo razonable.

Dentro de los isótopos recomendados encontramos aquellos formados por los siguientes elementos: Br, S, Cr, Sc, La, I, siendo particularmente relevante, el hecho de que la activación de algunos de ellos elimina muchos problemas de contaminación (Ford y Williams, 1992).

Algunos compuestos del séptimo grupo de la tabla periódica como flúor, cloro, bromo e iodo son comúnmente referidos en la bibliografía consultada como reconocidos trazadores.

Otra ventaja de estos elementos es que se requiere de una cantidad mucho menor que de otros trazadores. Por ejemplo, 40 Kg de fluoresceína equivaldrían a 2 grs. de bromo (^{82}Br) o 25 grs. de cromo (^{51}Cr). La técnica que emplea un trazador no radioactivo consiste en inyectar una cantidad inicial de él, que luego de tomada la muestra, es cuantificado en un laboratorio especializado, empleando diversas técnicas nucleares.

El bromo, aplicado en forma de bromato de sodio, potasio o amonio ha demostrado ser un buen trazador en base a la literatura consultada, con una detectabilidad de $2{:}10^{8}$. Una ventaja adicional de este método, es que con las modernas técnicas de detección, es posible utilizar simultáneamente diversas substancias, eliminando los problemas derivados del tiempo de vida media (Ford y Williams, 1992).

Bromuros y cloruros son ideales para estudiar el flujo de agua, debido a que no son absorbidos por los componentes del suelos cargados negativamente. Estos compuestos son dos iones con comportamiento próximo al de un trazador ideal (Custodio E, Herrera C. 2000). Los iones de cloro, contenidos en el suelo, son generalmente más numerosos que los de bromo, ya que grandes cantidades de cloro entran al suelo en forma de estiércol, fertilizantes y anticongelantes, entre otros (procesos como el blanqueado de la pulpa de papel también lo utilizan). Debido a esto el bromo se presenta en menores concentraciones y es a menudo seleccionado como trazador en estudios de transporte (Flury y Papritz, 1993).

Las sales son un medio para la introducción de elementos, que en solución, aportan muchos de los iones más comúnmente utilizados como el bromo y el iodo. Algunas de las más utilizadas son cloruros de sodio, potasio o litio. Algunas de ellas aún encuentran aplicación, debido a que los valores precedentes son casi despreciables, retomando importancia como elemento trazador, tal es el caso del litio.

El bromo, por lo general se encuentra en la naturaleza acompañando al cloro o en forma de bromuros potásico, sódico y magnésico. Este es mucho más soluble en el agua que el cloro donde 100 grs. de agua disuelven 4.17 grs. de bromo. La disolución acuosa del bromo, a semejanza del cloro, forma un hidrato de bromo de composición $Br_2 + 10H_2O$, llamada "agua de bromo", que por acción de la luz se descompone formando ácido bromhídrico (Calvet, 1956).

El yodo, se obtiene en mayor parte en forma de yodato sódico ($NaIO_3$). Se observa en la naturaleza en forma de yoduros, principalmente magnésico y potásico, presente en el agua de mar (Calvet, 1956).

Es importante resaltar la importancia que tiene establecer las concentraciones naturales del trazador que se desea utilizar. Esto es importante antes de la selección de un elemento y su concentración inicial.

- ***Colorantes y substancias fluorescentes (DYE).***

Este tipo de trazadores constituyen el grupo de elementos más ampliamente utilizados hasta el presente. Algunos, como la fluoresceína verde ($C_{20}H_{12}O_5$) son utilizados exitosamente desde 1871, cuando eran arrojados a las corrientes en enormes cantidades, procediendo luego a su detección visual en las resurgencias. En 1971 Wittwen *et al.* adsorbieron con carbón activo Sulforodamina B y G-extra, dos trazadores anaranjados, así como también es posible adsorber la Rodamina WT, que se libera con una solución tibia, de 10% de amonio en 50% de propanol acuoso.

La capacidad adsorbente del carbón activado, permite utilizar una menor cantidad del trazador (en concentraciones no visibles), siendo posible en algunos casos detectar hasta 0.01 ppm.

Sin embargo uno de los factores a considerar es el tipo de carbón a ser empleado, lo que depende de la relación entre el tamaño de sus poros y la molécula de la sustancia trazadora. En el caso de la fluoresceína, esta relación sugiere el uso de carbón activado producido a partir de la concha de coco, con una granulometría de 1.8 a 4.2 mm (mesh 6 – 14) (EPA, 1988; Jones, 1984; Ford y Wiliams, 1992).

Un importante avance en el desarrollo de las técnicas de trazadores fluorescentes lo constituyó el advenimiento de los fluorímetros de campo. Equipos de tipo portátil estuvieron disponibles por primera vez en 1984.

Dado que las substancias fluorescentes emiten luz al ser irradiadas por una fuente externa, esta energía fluorescente tiene mayores longitudes de onda y menores frecuencias, que las absorbidas durante la irradiación. Por este hecho, diferentes substancias, poseen una particular combinación de excitación y emisión, que convierte a la fluorimetría en una poderosa herramienta. Inclusive, es posible distinguir con estos equipos la fluorescencia verde o anaranjada, aún cuando se encuentran mezcladas.

Algunos inconvenientes se presentan sobre trazadores como la Pyranina, que es fuertemente afectada por el pH; otros presentan pérdidas por absorción en materia orgánica e inorgánica, incluyendo el interior de envases plásticos utilizados en el muestreo; otros como la fluoresceína, se decoloran o degradan ante la luz solar y ante la luz ultravioleta durante su medición. (EPA, 1988).

Otro grupo de trazadores es conocido como "resaltadores ópticos" (optical brighteners), como el Direct Yellow 96 y pueden ser absorbidos por algodón suspendido en la corriente. Posteriormente, bajo luz ultravioleta, exhiben una fluorescencia azul. En estos casos se debe tener especial cuidado en utilizar algodón de uso quirúrgico, para asegurar que no posea ningún otro

agente fluorescente y no se altere la detectabilidad. También en las corrientes, la presencia de detergentes puede alterar los resultados, ya que muchas de estas substancias fluorecen en el mismo rango (EPA, 1988).

Las muestras pueden ser tomadas por muestreo manual o utilizando muestreadores automáticos que cambian el detector que está en el agua en un intervalo prefijado de tiempo. Sin embargo, la mayor precisión se obtiene con un monitoreo continuo, utilizando un fluorímetro, con un censor directamente dentro de la corriente.

- ***Esporas, levaduras, hongos o bacterias.***

Esta técnica fue introducida por primera vez por Mayr en 1953. Las esporas del *Lycopodium clavatum* son ampliamente utilizadas debido a su flotabilidad, ligeramente positiva en el agua y a su diámetro de 30 a 35 μm, lo que le permite atravesar el sistema karstificado con muy poca pérdida por filtración. La recuperación de estos trazadores se realiza con mayas para recolección de plankton, de 25 μm de tamiz, suspendidas en la corriente.

Un interesante microorganismo para este tipo de estudios, es la levadura de pan o *Saccharomyces cerevisiae,* ya que es altamente disponible y no esta naturalmente presente en el acuífero. Además, es fácilmente cuantificable en un amplio rango de concentraciones y presenta un tamaño similar al de muchos patógenos susceptibles de contaminar el acuífero (de 2 a 3 μm).

La primera vez que se utilizó un protozoario fue en 1991, durante un estudio realizado en un acuífero en areniscas en el estado de Massachussets. En este estudio se aisló *Spumella guttula*, cultivándola en medio líquido y se reinyectó en el acuífero junto con bromuros, con la finalidad de entender su movilidad en el medio (Harvey y Harms, 2002).

Entre las principales características de este método encontramos:

- Es una técnica cualitativa.
- No es posible el análisis en campo.

- Requiere mucho tiempo de preparativos y de análisis de las muestras.
- El análisis requiere personal especializado (microbiólogos).
- Es afectada por elevadas concentraciones de sedimentos.
- Se pueden estudiar hasta seis entradas de agua simultáneamente.
- No es afectada por contaminantes químicos.
- Una vez que son inyectados los microorganismos estarán presentes en el acuífero por mucho tiempo, imposibilitando la repetición de un experimento.

La introducción deliberada de microorganismos es utilizada por razones tan variadas como incrementar la recuperación de petróleo o sus derivados, incrementar las tasas de biodegradación de contaminantes, comprender las propiedades hidrológicas de los acuíferos, determinar la vulnerabilidad de un acuífero ante la contaminación de agentes patógenos, entre otros. Los estudios de este tipo tienen su origen a finales del siglo XIX, cuando se comenzó a utilizar bacterias productoras de pigmentos, para estudiar pasajes en acuíferos kársticos y sistemas fracturados. Varios estudios hechos en acuíferos kársticos han encontrado bacterias características de este medio ambiente, entre las más comunes están: varias especies del género *Proteus*, del género *Enterobacter*, del género *Neisseria* y del género *Streptococcus*.

También han sido utilizados algunos tipos de virus, bacteriófagos (*Aerobacter aerogenes*, *Escherichia coli*, *Serratia marcescens* y *Enterobacter cloacae*) levaduras y protozoarios (*Saccharomyces cerevisiae* y *Spumella guttula),* micro esferas de polímeros (de tamaños próximos a bacterias: 0.2, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9 y 1.4 μm) y esporas (de *Lycopodium clavatum* y de *Bacillus subtilis*), considerando ante todo la seguridad y calidad del agua (Harvey y Harms, 2002)

Escherichia coli es relativamente resistente, permanece vivo durante algún tiempo fuera del organismo, en especial en condiciones húmedas y en aguas contaminadas. En el trópico las cuevas poseen una fauna muy diversa compuesta por murciélagos y mamíferos de talla media. Estos mamíferos son

compuesta por murciélagos y mamíferos de talla media. Estos mamíferos son propios de cuevas y la *E. coli* es parte de su flora intestinal por lo que su presencia en el medio no debe causar sorpresa alguna. Estudios hechos en Mammoth Cave, en Estados Unidos y en Italia han reportado a *E. coli* como uno de los microorganismos más comunes en los cuerpos de agua de estos sistemas (Shelton, Kirkland, Flanders, Morris, 2002).

En distintos trabajos publicados por la Sociedad Bioespeleológica de Italia y en investigaciones de los carsos en Chile se identifican varias de las doce especies de Neisseria, de las más comunes de la microflora (Halliday, 1982)

Es importante resaltar el hecho de que se presenta con frecuencia en la literatura la combinación de micro organismos y bromuro, empleados en forma conjunta como trazadores.

2.2 Antecedentes.

2.2.1 El estudio de acuíferos kársticos en Venezuela.

En Venezuela tan sólo se ha realizado un estudio hidrológico en acuíferos kársticos utilizando las técnicas de trazadores y análisis químicos. El Departamento de Ciencias Ambientales de la Universidad de Lancaster, Gran Bretaña, y el British Cave Research Association (BCRA), realizaron un estudio de las aguas subterráneas y superficiales en un área comprendida entre las poblaciones de San Luis, Curimagua y Cabure, en el estado Falcón, en 1973.

El estudio consistió en ensayos con trazadores y análisis físico-químicos del agua, realizados paralelamente con la exploración de diversas cavidades de la zona. Para proporcionar una idea de los diferentes tipos de aguas kársticas presentes en la serranía, se realizó un programa de muestreo general de surgencias (manantiales), cauces subterráneos (ríos en cavidades) y cauces superficiales, estos últimos representan el 3% del drenaje del sistema.

Para la ejecución de los ensayos con trazadores se utilizaron exclusivamente colorantes fluorescentes: Fluoresceína, Leucofor C y Leucofor BS. Se empleó un kilogramo de Fluoresceína, para trazar el principal cauce superficial en la serranía, el río Uria, con un caudal de 2 L/s y dos kilogramos de Leucofor BS, en la exploración de la Cueva el Burro, en la que se determinó un caudal de 17L/s. El Leucofor BS fue recuperado en la surgencia del río Hueque, a una distancia de 4 Km y un desnivel de 200 m, al sur-este de la cavidad. El Leucofor C se utilizó en diversas ocasiones, sin arrojar ninguna lectura positiva (Gascoyne, 1974).

El sistema de análisis utilizado, para determinar la concentración de los trazadores en las diferentes surgencias seleccionadas, incluyó muestreos manuales y, en áreas remotas, equipos automáticos. Los medios de muestreo consistían de carbón activado (para la fluoresceína) y algodón (para la fluoresceína y el Leucofor).

En el estudio no se lograron recuperar muchos de los trazadores inyectados al sistema en los cauces subterráneos. En concreto, se mencionan como posibles causas, los siguientes factores:

1. Los colorantes utilizados, fueron absorbidos por compuestos orgánicos, en particular por celulosa natural.

2. Baja eficiencia de retención en el carbón activo. Probablemente, la rápida dilución de los trazadores y el escaso contacto con el carbón en la corriente de agua, afectaron negativamente su recolección. Se sugiere que se podría incrementar la efectividad, canalizando el agua de la surgencia hacia el receptor de carbón.

3. Degradación de los trazadores, por efecto de la luz difusa, una vez que estos eran absorbidos por el carbón. Los trazadores como la Fluoresceína, no son aptos para realizar estudios de trazado en superficie, ya que estos son degradados por los rayos solares, registrándose hasta un 50% de pérdida de este trazador en tres horas de exposición al sol. El uso de equipos de muestreo

automáticos representaba una exposición a niveles de luz de baja intensidad por varios días.

4. Bajos caudales de descarga en las surgencias. Se supone que esta sea una de las causas que más haya influido en ineficiencia de los ensayos de trazado. Por ejemplo, como se observó en la Cueva el Burro, tras dos semanas el Leucofor BS se encontraba aún en algunas pozas a lo largo del cauce subterráneo. Esto le da más tiempo de permanencia a los trazadores, aumentando la posibilidad de absorción (punto 1). Aunque el período del estudio, abarcó las épocas de verano e invierno, coincidió con el ciclo más seco en 25 años.

En el citado trabajo se determinaron las concentraciones de: calcio, magnesio, cloruros, sulfatos, nitratos, nitritos, sodio, agresividad (referido al contenido de ácido carbónico), demanda química de oxigeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO), dureza total, dureza alcalina y de magnesio, temperatura, alcalinidad, balance iónico, intensidad de lluvias, caudales e hidrogramas de tormenta de los principales cauces (Gascoyne 1974).

Durante las crecientes, las muestras de agua fueron obtenidas por medio de muestreadores automáticos, analizándolas en busca variaciones en las concentraciones de calcio, dureza y cloruros.

Dentro de los resultados obtenidos, destacan los siguientes:

1. Se observó en el transcurso de la primera creciente, un rápido cambio en todos los valores de dureza, por efecto de la recarga del acuífero, como resultado de fuertes precipitaciones (50 mm en 2 horas).

2. En la segunda creciente, se observó un pequeño cambio en la composición química (Ca^{++} y Mg^{++}), atribuyendo este hecho al efecto diluyente sostenido de la primera crecida.

3. En ambas crecidas se observó un incremento en la concentración de iones de cloro, conservando estos niveles por varios días tras el evento.

Es importante resaltar el hecho de que las lluvias, en función del tipo de recarga del acuífero, desplazarán un volumen variable del agua almacenada.

Precisamente, el desplazamiento de más o menos agua "antigua" se observó en los cambios químicos registrados.

Dos tipos de flujo, se observaron, en el acuífero durante la tormenta. Uno directo, a través de fracturas en la roca expuesta y otro que implicaba un pasaje más lento a través de detritos vegetales y varios horizontes del suelo.

El primero, no es capaz de disolver mucho CO_2, manteniendo un valor comparable a los niveles atmosféricos; pero el segundo, en contacto durante un tiempo mayor con los depósitos de detritos vegetales, logra una mayor concentración de CO_2. Este efecto en conjunto permite un retraso en la normalización de los valores de dureza carbonática (asociada al $CaCO_3$) y que el mínimo valor de dureza se observe tras el máximo caudal de descarga.

Se demuestra, con estos resultados, la compleja relación entre la dureza y la descarga, pero se requiere de datos más detallados, que muestren los cambios diarios, para calcular los valores de suministro y producción de CO_2.

Los experimentos realizados con los dos tipos de trazadores ópticos (Leucofor), mostraron que un agotamiento por exposición al calor, es más evidente en regiones tropicales.

2.2.2 Experiencias con trazadores en ambientes kársticos tropicales.

El tema de los trazadores, como ya se ha mencionado anteriormente, es importante referirlo a las condiciones tropicales del medio donde se realizará el ensayo. Si bien los trazadores fluorescentes han sido extensamente utilizados en el trazado de acuíferos kársticos en latitudes templadas, es sólo en fechas relativamente recientes que se usan estas técnicas considerando las condiciones cálidas y húmedas del trópico (Smart y Smith, 1976).

Algunos trabajos se desarrollaron en los años 60, utilizando fluoresceína en Nueva Guinea, obteniendo la identificación "visual" del trazador en la surgencia, tras un recorrido de 16 Km (Brongersma, 1963; cp. Smart y Smith, 1976).

Fincham y Aston, en 1967, utilizaron este mismo trazador (fluoresceína) en Jamaica, sin lograr detectar su presencia en ninguna de las posibles surgencias estudiadas, en un radio de 2 a 35 Km. En este caso utilizaron receptores de carbón activo, para establecer la presencia del colorante, lo que representó un paso adelante a la detección visual de éste (1967; cp. Smart y Smith, 1976).

Con este método, el carbón se sumerge en la corriente del manantial y por sus características logra adsorber parte del tinte que está presente en la corriente. De este modo, es posible intercambiar con un cierto intervalo de tiempo, pequeños sacos de carbón en la corriente. Estos pueden ser posteriormente analizados al tratarlos con una solución de KOH al 5% en etanol y para cada muestra se logra determinar la concentración equivalente de la substancia, mediante técnicas específicas de laboratorio (Dunn, 1957; cp. Smart y Smith, 1976).

Brown y Ford (1965; cp. Smart y Smith, 1976), utilizaron la fluoresceína en un acuífero kárstico en Jamaica, detectando el trazador en una ocasión y reportando problemas con la detectabilidad en las sondas de carbón activo.

Más adelante Brown y Ford (1973; cp. Smart y Smith, 1976), utilizaron en Jamaica, un fluorímetro para la evaluación de concentraciones. Desafortunadamente la detección de los trazadores fluorescentes continuó siendo negativa, pero al contrario, fue exitoso el uso de esporas de *Lycopodium clavatum* como trazador biológico exógeno. Lograron un trazado exitoso sobre una distancia de 20 Km, utilizando de 14 a 35 Kg de esporas de Lycopodium coloreadas. Jordan (1970; cp. Smart y Smith, 1976), utiliza Rhodamina WT en caliza del Terciario en Puerto Rico, para estudiar piscinas de acumulación de lodos, en un proyecto de una mina de cobre. Logró tres trazados exitosos, valiéndose de un fluorímetro para la detección del trazador.

De la reseña anterior, se extrae que la selección del trazador adecuado depende mucho de las características de la zona en estudio y de las técnicas

utilizadas para su detección. En la actualidad se desarrollan estudios en acuíferos kársticos con diferentes substancias y con la incorporación nuevas tecnologías, especialmente, en el campo de los detectores; una revisión exhaustiva de ellas será la base para el desarrollo del presente estudio.

2.2.3 Toxicidad y riesgos sanitarios de algunos trazadores artificiales.

Debido a que los ensayos de trazadores involucran por lo general a suministros de agua potable, un aspecto de particular importancia que debe ser considerado es la toxicidad de los elementos que sean utilizados en el estudio.

Como se mencionó anteriormente, los iones de bromo y cloro son dos de los elementos frecuentemente utilizados como trazadores, en particular el bromo, a causa de su relativamente baja ocurrencia natural. Estos elementos ocurren naturalmente en varias clases de minerales, en forma de haluros, óxidos e hidróxidos. Sin embargo, el uso del Br como trazador está limitado por su toxicidad.

Esto fue evidenciado por Owens *el al (*1985; cp, Flury y Papritz, 1993), al aplicar KBr en un estudio de campo, con una concentración de 16.8 grs. de Br^- por m^2. Dos semanas después del ensayo se permitió que 25 vacas adultas pastaran en este campo, resultando que en 3 días 19 animales habían muerto.

La concentración de Br^- en el agua de mar varía desde 65 a 71 mg/Kg, y en el agua dulce presenta concentraciones aún más pequeñas. Bowen (1979; cp, Flury y Papritz, 1993), reporta valores de 0.2 y 0.014 mg/Kg como típicos en agua dulce. En aguas subterráneas, Houghton (1946; cp, Flury y Papritz, 1993), reporta valores de 2.26 mg/Kg en el sur este de Inglaterra, suponiendo que esta alta concentración es el resultado de la entrada de agua salada al acuífero por la similitud entre el Cl^- y el Br^-. En el agua atmosférica, las concentraciones de Br^- usualmente son menores a 0.01 gr/m^3. En suelos las concentraciones varían mucho, desde 0.3 hasta 850 mg/Kg y algunos estudios

lo asocian al contenido de materia orgánica. Yamada (1968; cp, Flury y Papritz, 1993), demostró experimentalmente por Fluorescencia de Rayos X (XRF) que el Br^- añadido se ligó al humus, especialmente a la porción de ácido húmico.

Existen cuatro grandes fuentes antropogénicas para el Br y el Br^-, la minería, las emisiones de dibromoetano (usado como antidetonante en combustibles), fertilizantes y pesticidas. Otras fuentes menores, se originan en retardantes en extintores de incendio, trazadores, productos farmacéuticos y otros.

La minería libera grandes cantidades de Br^-, como un residuo de la obtención de potasio. En suelos agrícolas su presencia es producto del uso de pesticidas como 1,2-dibromo-3-dicloro-propano (DBCP), aunque cuantitativamente el más relevante es el pesticida, bromuro de metilo, que se evapora en una fracción de 70 a 90%. Según trabajos de Wegman *et al* (1981; cp, Flury y Papritz, 1993), la fracción de este compuesto remanente en el suelo es degradada por hidrólisis, liberando el Br^- al suelo y consecuentemente pasa por lixiviación a las aguas subterráneas.

La toxicidad del bromo en humanos ha sido bien estudiada debido ha su uso como sedante y en el tratamiento de la epilepsia. Además se encuentra presente en alimentos provenientes del campo, debido a su uso en el control de plagas.

Sangster *et al* (1983; cp, Flury y Papritz, 1993), reportó que la toxicidad de Br^- en humanos, en dosis terapéuticas, es bajo. Menciona aparición de nauseas, vómito, adormecimiento, torpeza mental, apatía, inquietud, temblor en manos y labios, pérdida de coordinación motora y alucinaciones. Así mismo Hansen y Hüber (1983; cp, Flury y Papritz, 1993), estudiaron los efectos de bromato de sodio (NaBr), evidenciando que no se presentó ningún efecto con dosis entre 310 y 930 mg/Kg de dieta. El NaBr fue administrado oralmente en voluntarios humanos, en dosis diarias de 0.4 y 9 mg/Kg por peso corporal, en un período de 84 días. El resultado del estudio, fue la ausencia de cambios

significativos en la actividad endocrina ni en la actividad cerebral (condiciones más afectadas por la sustancia).

Según Brigmann y Kühn (1980; cp, Flury y Papritz, 1993), la toxicidad del bromo es comparable a la de yodo (I) y mucho menos que la del cadmio (Cd), el cobre (Cu) y muchísimo menos que la de los peligrosos fenoles. El rango de toxicidad que causa un 50% de mortalidad en la *D. magna*, es 0.6 a 1.9 mg/L de Cd; y 0.02 a 0.08 mg/L de Cu, equivalente a tres y cinco (respectivamente) ordenes de magnitud menos que los correspondientes para el bromo.

Una mezcla de bromo en agua, puede ser transformada, ante la presencia de cloro, en tribromoetanos, altamente tóxicos, que han demostrado producir cáncer en roedores (Meier, 1988; cp, Flury y Papritz, 1993). Por esta razón, no es recomendable el uso del bromo en aguas urbanas, donde por lo general son tratadas con cloro para lograr su potabilidad.

La toxicidad de de la Fluoresceína ha sido ampliamente evaluada, dada su larga trayectoria como trazador, no solo para aguas subterráneas, sino también en aplicaciones médicas. La Fluoresceína, Pyranine, Rodamina, Eosina, entre otras, se han utilizados en forma segura en angiografías de el ojo humano. Para la Fluoresceína, el 50% de la dosis letal en ratones de laboratorio se estima en LD50 = 4.74 g/L por vía oral y LD50 = 300 g/L por vía intravenosa (Smart, 1984).

Igualmente, numerosos estudios permiten concluir que el estatus de la Fluoresceína como elemento cancerígeno y mutagénico es negativo. Así mismo, sus niveles de toxicidad sobre organismos acuáticos estudiados, no presenta alteración alguna en la mortalidad y crecimiento. En algunas especies evaluadas, el 50% de la concentración letal luego de 96 horas resulta ser: LC50, para la *Salmo gardinieri*, 1372 mg/L; LC50, para la *Lepomis macrochirus*, 3433 mg/L; LC50, para la *Ictalurus punctatus*, 2267 mg/L (Smart, 1984).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1 Hipótesis.

3.1.1 Hipótesis Teórica.

I. Las relaciones entre los elementos traza presentes en el agua de un macizo kárstico presentan similitudes (dependiendo de su origen) que permiten identificar patrones que sirven como trazadores naturales al comparar entradas y salidas.

3.1.2 Hipótesis Operacionales.

I. La posibilidad de determinar la presencia de los elementos trazadores artificiales está asociada a la toma de múltiples muestras en largos intervalos de tiempo, en un momento preciso y restringido a pocos manantiales.

II. La fluoresceína y el bromo son substancias que pueden ser empleadas como trazadores en acuíferos kársticos tropicales, pero su efectividad depende del uso de receptores adecuados y de las condiciones del medio.

III. Es posible mejorar un ensayo de trazado en medios kársticos mediante el uso de técnicas que permitan incorporar en el análisis elementos naturales presentes.

IV. La disponibilidad de una técnica que permita determinar la presencia de trazadores naturales, combinada con la obtención de resultados de elementos inyectados artificialmente, permite mejorar la comprensión del flujo en acuíferos kársticos.

V. Las características de los sistemas kársticos tropicales permiten asumir un flujo de tipo no reactivo, por lo que el desarrollo de estudios de trazado con elementos naturales se puede basar simplemente en la obtención de muestras en entradas y salidas del sistema.

3.2 Variables.

3.2.1 Variables Conceptuales.

Variables Conceptuales.	*Tipo*	*Definición.*
Efectividad del método de trazado.	Dependiente	Representará la medida en la cual cada uno de los trazadores empleados logra ser detectado. De existir un vinculo comprobado entre el punto de inyección y las surgencias seleccionadas para la ejecución del estudio, se juzgará la calidad de la curva obtenida. Cualitativa, dependerá del análisis de diferentes variables por parte del investigador en campo y en el laboratorio.
Caudal del manantial o surgencia	Dependiente	Esta variable será medida sólo en aquellas surgencias que cuenten con un vertedero. Cuantitativa.
Concentración del trazador	Dependiente	Indicará la masa del trazador recuperado sobre el volumen de la muestra analizada. Al comparar los resultados de diferentes elementos que han seguido la misma ruta, podrá establecer posibles patrones de absorción. Cuantitativa.
Distancia de transporte.	Independiente	Se toma como la longitud en línea recta entre el punto de entrada y de salida de un trazador positivamente identificado, en función de sus coordenadas geográficas obtenidas con un GPS. Cuantitativa. Su precisión esta dada en función del método de posicionamiento global utilizado y de la escala de la cartografía utilizada.
Tiempo de transporte.	Dependiente	Tiempo promedio que le toma en aparecer al pico de la concentración de un trazador en alguna de las surgencias monitoreadas del sistema. El pico se obtendrá como el máximo valor en la curva de concentración vs. Tiempo. Cuantitativa.

Velocidad de transporte.	Dependiente	Representará la velocidad media con la que se desplazó el trazador en el sistema subterráneo y se obtendrá como el cociente entre el "tiempo de transporte" y la "distancia de transporte". Cuantitativa.
Demanda Bioquímica de Oxígeno. (DBO 5-días)	De control	Indicador del nivel de contaminación del sistema. Se utiliza como indicador de desechos orgánicos susceptibles a degradación biológica. Cuantitativa.
Temperatura	De control	Aplicará en cálculos de distintas variables. Cuantitativa.
Concentración de elementos disueltos	Dependiente	Revela características sobre la composición de la roca que integra el sistema, y elementos incorporados durante el tránsito subterráneo. Cuantitativa y cualitativa.
Conductividad Específica	De control	Mide la capacidad del agua de trasmitir la corriente eléctrica es indicativa de la concentración total de sales disueltas, a una temperatura específica. Es proporcional a la cantidad de sales disueltas por un factor de 0.55 a 0.9. Se utilizará un conductímetro en campo y se registrará su variación con el tiempo, en todas las surgencias monitoreadas del sistema. Cuantitativa.
Valor de pH	De control	Logaritmo recíproco de la concentración de ión hidrógeno. Debe determinarse en campo para evitar alteraciones por la agitación, cambios de temperatura y tiempo de almacenamiento. Cuantitativa.
Concentración de elementos químicos mayoritarios.	De control	Revela calidad del cuerpo de agua y presencia de corrientes contaminantes, al exceder ciertos valores preestablecidos en la normativa Venezolana. Cuantitativa.
Concentración de elementos traza, metales y no metales.	De control	Al estudiar sus patrones de distribución en este estudio se identifica la conexión entre los diferentes manantiales y puntos de infiltración evaluados. Cuantitativa y cualitativa

3.2.2 Variables Operacionales.

Variables Operacionales.	*Dimensión.*	*Indicadores.*
Efectividad del método de trazado.	Conexión entre punto de inyección y una surgencia.	Se logra registrar la presencia de al menos uno de los trazadores inyectados al sistema mediante una medición cuantitativa o cualitativa válida, por encima del nivel ambiental del trazador.
	Técnica apropiada.	Existiendo una identificación positiva de conexión subterránea, se completa la medición cuantitativa del trazador. Si se obtiene una medición cuantitativa, producirá una curva suficientemente clara y libre de ambigüedades.
Caudal del manantial o surgencia	Nivel de la corriente del manantial.	Se registraran las variaciones en el tiempo del nivel de la corriente en un vertedero de pared delgada.
Concentración del trazador	Masa recuperada sobre volumen de la muestra	Masa del trazador recuperado sobre el volumen de la muestra analizada, en un tiempo dado, durante la ejecución del ensayo.
Distancia de transporte.	Distancia entre dos coordenadas geográficas.	Diferencia entre coordenadas geográficas obtenidas con un GPS, obteniendo posteriormente su distancia en planos cartográficos con la menor escala disponible.
Tiempo de transporte.	Tiempo.	Lapso trascurrido entre el momento de la introducción de un trazador al sistema estudiado y el momento en que se observará la aparición de un máximo en su curva de concentración, si el trazado es positivo.
Velocidad de transporte.	Distancia de viaje / Tiempo de transporte	Cociente entre el "Tiempo de transporte" y la "Distancia de transporte".
Demanda Bioquímica de Oxígeno. (DBO 5-días)	Valor del análisis de laboratorio. mg/L	Concentración obtenida por el Test de DBO 5-días, 5220 - DBO.-B. (American Public Health Association, 1992)
Temperatura	Lectura del termómetro de mercurio. (0 - 60° C)	Se registrará el cambio en función del tiempo, según lectura del instrumento de medición.
Concentración de elementos disueltos	Dependiente. ppm o mg/L	Concentración obtenida por análisis en laboratorio utilizando el análisis de TXRF.

Conductividad Específica	Conductividad agua / unidad de longitud. µS/cm	Se registrará en campo el cambio en función del tiempo de la resistividad del agua al paso de una corriente específica, generada por el instrumento de medición.
Valor de pH	Lectura del valor en campo o en laboratorio. Esc 1 a 14.	Se empleará el método del electrodo de cristal, pHmetro. Se registrará su variación con el tiempo en campo, o se obtendrá por titulación en muestras representativas de cada surgencia, en el laboratorio.
Concentración de elementos químicos mayoritarios.	Valor del análisis de laboratorio. ppm o mg/L	Concentración obtenida por diferentes métodos de análisis (American Public Health Association, 1992).
Concentración de elementos traza, metales y no metales.	Valor del análisis de laboratorio.	Concentración obtenida por el método de Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total (TXRF) en las muestras recuperadas en campo.

3.3 Diseño del proyecto.

3.3.1 Tipo de investigación.

En función del problema planteado, con miras a verificar las hipótesis planteadas y en función de los objetivos planteados se desarrollará una investigación de campo, de carácter experimental (Balestrini, 1998). Se define de este modo, ya que se someterán a estudio, una serie de metodologías y substancias en condiciones de un ambiente real - natural específico, donde se medirá su respuesta a la presencia de muchas variables controladas o no controladas, con miras a obtener conclusiones sobre su aplicabilidad y efectividad.

3.3.2 Selección del área de estudio.

El área de estudio está enmarcada dentro del la zona del estado Falcón (Venezuela). Esta está formada principalmente por calizas masivas que alcanzan hasta 1.500 m.s.n.m, cubiertas por una densa selva tropical y rodeadas

por áreas semi-desérticas y de matorrales (Gascoyne, 1974), siendo éstas prácticamente desconocidas desde el punto de vista hidrogeológico.

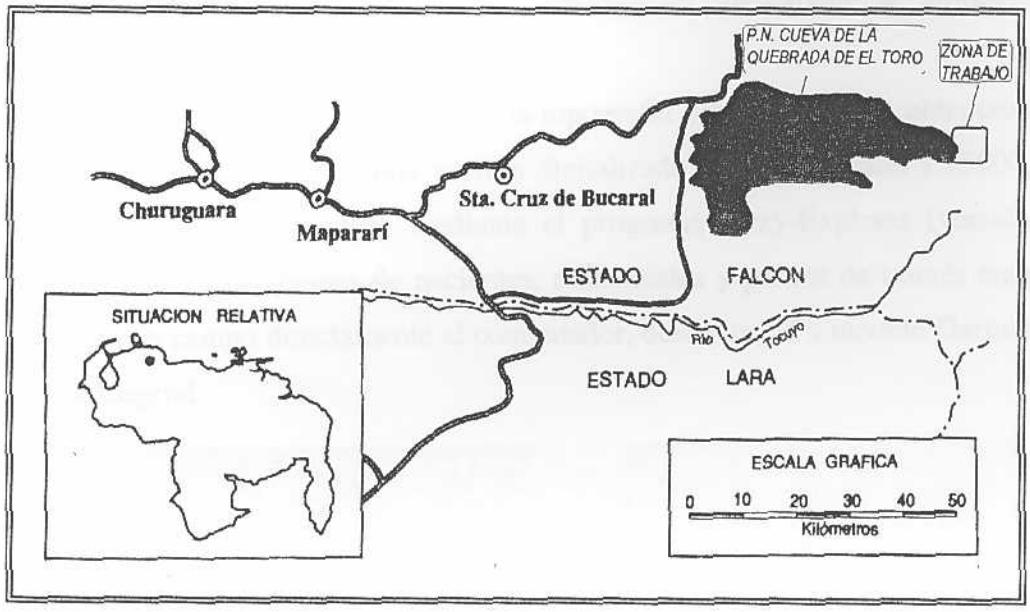


Figura 5. Ubicación del área de estudio.

En el año 2000 exploraciones espeleológicas emprendidas, al este del parque nacional Cueva de la Quebrada del Toro, revelaron una zona altamente karstificada con un gran número de surgencias, antrópicamente poco intervenida y adecuada para el desarrollo del estudio propuesto.

Las rocas carbonatadas del Mioceno Superior que conforman el área de estudio (Figuras 5 y 6) forman una meseta de unos 25 Km^2 con alturas que oscilan entre los 800 a 1100 m.s.n.m. con espesores aproximados de 600 a 400 m. Un bosque húmedo tropical de tres estratos cubre la meseta manteniendo una alta y constante fuente recarga de agua. Estos factores combinados permiten desarrollar una importante zona de recarga del acuífero que posiblemente alimente al Parque Nacional, Cueva de la Quebrada del Toro, del que finalmente se surten de agua las poblaciones que lo rodean.

El área seleccionada estaba comprendida entre las coordenadas UTM 1.202.000 N, 494.000 E y 1.200.000 N, 496.000 E, como se observa en la figura 6 y 7. Comprendía una porción del escarpe de caliza que aflora hacia la

figura 6 y 7. Comprendía una porción del escarpe de caliza que aflora hacia la cuenca del río Tocuyo, con abundantes cavidades y manantiales. Fueron muestreadas 10 surgencias en el pie de monte y cuatro sumideros en el interior de tres cavidades exploradas. Los manantiales descargan a altitudes comprendidas entre los 740 y 1070 m.s.n.m.

La menor escala disponible en la topografía fué 1:25.000. La obtención de los puntos de interés en una versión digitalizada de la cartografía 1:25000, procesada y georeferenciada mediante el programa Ozzy-Explorer (versión 3.95.2). Las localizaciones de nacientes, manantiales y puntos de interés eran cargadas en campo directamente al computador, desde un GPS modelo Garmin E-trek Legend.

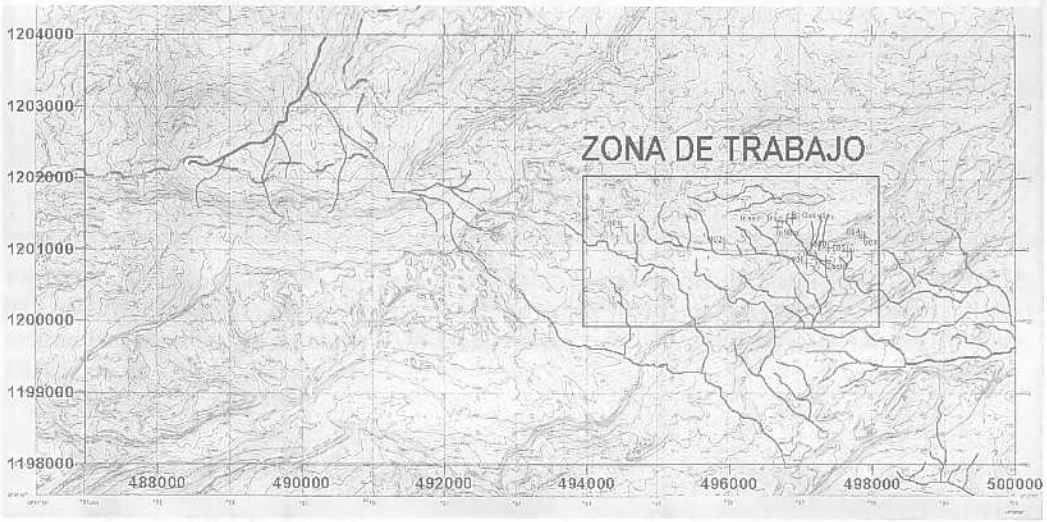


Figura 6. Mapa 1:25000 de la zona de trabajo, digitalizado y georeferenciado con coordenadas UTM, utilizado en el trabajo de campo. Modificado de: carta 6348-I-(SE+NE+SW+NW), escala 1:25.000. Ministerio de Obras Públicas. Dirección de Obras Hidráulicas

La delimitación del área de trabajo siguió los siguientes pasos:

1. Revisión de la cartográfica de la zona.
2. Revisión de fotografías aéreas, en busca de depresiones que pudiesen contener las cavidades y las surgencias del acuífero.

3. Exploración preliminar del área de trabajo seleccionada cartográficamente (Fase I), identificando principales cuevas, sumideros y surgencias.

4. Digitalización de las cartas 1:25000 e integración en el software Surfer 7.0. (Figura 6).

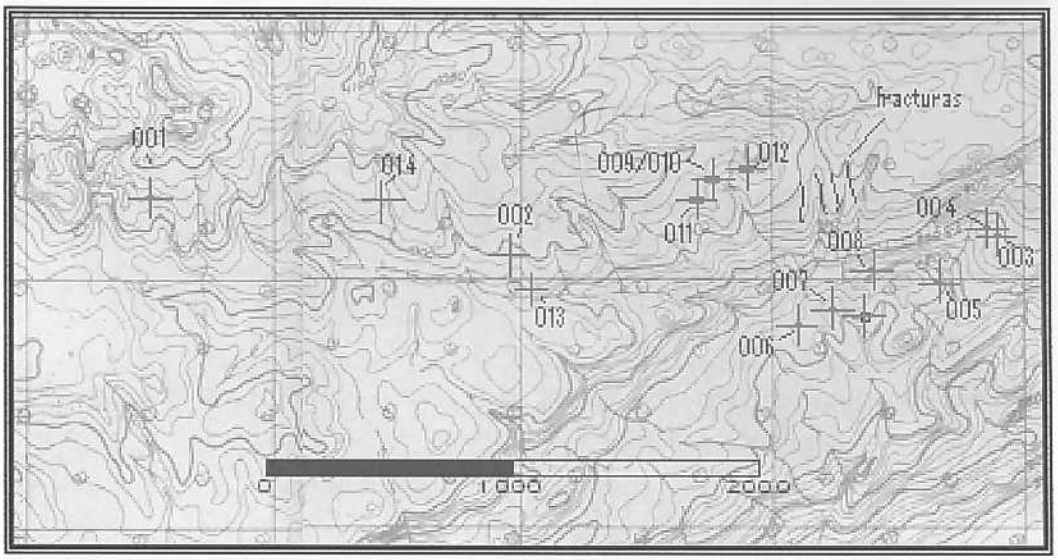


Figura 7. Detalle de la zona de trabajo indicando localización de sumideros (Nº 009, 010, 011, 012), punto de inyección de trazadores (Nº 010) y surgencias (manantiales) evaluadas. Modificado de carta 6348-I-SE, escala 1:25.000. Ministerio de Obras Públicas. Dirección de Obras Hidráulicas.

3.3.3 Trabajo de campo.

Se dividió la investigación en dos fases. La FASE I abarcó un estudio preliminar de campo, construcción de equipos y ensayos a nivel de laboratorio. Su objetivo era preparar el trabajo que se desarrollaría en la FASE II.

En la FASE II se realizó un experimento de campo, para:

- Probar los trazadores seleccionados (KBr y Fluoresceina),
- Determinar si las observaciones realizadas en las muestras de la FASE I permitían establecer el patrón de flujo subterráneo a partir de diferencias en elementos traza del agua.

- Repetir el muestreo de los puntos de agua de la FASE I, para analizar variaciones temporales de los elementos traza.

Figura 8. Toma de muestra en punto de infiltración de la Cueva Los Caracoles seleccionado para inyección de los trazadores (N° 010 en figura 7).

Como puntos de inyección para los trazadores, se seleccionó un sumidero ubicado dentro de la cueva de Los Caracoles 1 (Figuras 7 y 8), al observar en varias oportunidades que mantenía un caudal bastante uniforme.

Esta cueva representa un punto equidistante a diferentes surgencias que serían monitoreadas en el estudio, se busca de este modo disminuir el tiempo del estudio y sus costos. Es posible que no se hayan identificado todas las surgencias y sumideros, pero en un estudio preliminar, es recomendable y aceptable la obtención de resultados cualitativos y simples para identificar las conexiones "punto a punto", como un primer paso en el estudio del drenaje subterráneo (Jones, 1988).

3.3.4 Procedimiento de la FASE I.

3.3.4.1 Primer trabajo de campo.

El primer trabajo de campo se desarrolló esperando la estación seca en diciembre del 2002. Se identificó el origen de diversos cursos de agua permanentes o no, puntos de manantiales y sumideros alogénicos presentes.

Se registró localización de los puntos seleccionados mediante un GPS y se cargó sobre la hoja 6348 (digitalizada). Los cauces que se muestran en la figura 6 (remarcados sobre la carta original) resultan ser temporales y en ocasiones sólo son permanentes despues del manantial.

Se exploraron cavidades en busca de sumideros y de existir estos se determinaban sus caudales por métodos volumétricos. Fueron colectadas 11 muestras de agua en manantiales, sumideros y cursos de agua, según metodología sugerida por US – EPA e IAEA. Se utilizaron envases de vidrio de 250 mL pre-lavados con solución 1M de HNO_3 y agua de alta pureza (AAP), producida al pasar agua destilada a través de sistema Millipore-Q. Las muestras fueron acidificadas con solución de 1M de HNO_3 (gotas) para prevenir la deposición de los elementos a ser analizados.

Se planteó la comparación de los análisis en dos fases dado que varios autores han mostrado que los manantiales de acuíferos carbonatados presentan alta variabilidad en las especies químicas presentes. Por la misma razón se desarrolló en la Fase II un muestreo secuencial en uno de los manantiales seleccionados (surgencia 007).

Se trató en lo posible que el segundo ensayo coincidiese en la misma época del año esperando similares condiciones. Se sabe que las concentraciones de los elementos asociados a la disolución del carbonato son mayores durante el flujo base y son diluidas durante eventos de tormenta (Ashton, 1966; Hess y White, 1988; White, 1988. c.p Vesper y White, 2N°

003). Era de interés evaluar condiciones de flujo base, donde los elementos traza no se encuentran diluidos. En estas condiciones los elementos minoritarios (trazas) presentan características distintivas por su interacción con el medio (Merlo, Sajo-Bohus, Greaves, Bermudez. 2005)

Se identifió: número, temperatura, coordenadas y ubicación descriptiva, metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m), pH (in situ), color, caudal (si se registra en el lugar de muestreo), si se trata de una surgencia o un sumidero y tipo de ensayo a realizar.

El criterio para la selección de las surgencias fue que éstas se encontraban en un radio de 2 a 4 Km. del punto de inyección seleccionado (sumidero), como se observa en la figura 7 (pag. 60). Se consideró además que: "para la ejecución de un ensayo de trazado, se debe conservar una mente abierta con respecto a la ubicación de los puntos de detección, considerando a demás de los lugares lógicos, los ilógicos e inclusive los improbables (EPA, 1988 y 1989).

En este caso se muestrean "todos" los puntos de agua, pero como en el segundo trabajo de campo, surgieron nuevos manantiales que se activaron luego de una fuerte recarga luego de intensas precipitaciones.

Se instaló el vertedero de sección triangular de 90° (z = 1/4) (King, 1993) en los manantiales N° 006 y N° 007 para registrar sus hidrogramas y verificar su diseño basándose en un aforo con los caudales esperados. Efectivamente registró satisfactoriamente un evento de tormenta en N° 007.

Siendo este el manantial más activo y más variable observado en este estudio preliminar, fue seleccionado para desarrollar el muestreo secuencial en la Fase II.

Para la instalación del vertedero se cavó una zanja sobre el fondo y los laterales del cauce en el tramo más recto que manaba del manantial, ubicándolo lo más cerca posible a la surgencia. Como el manantial estaba compuesto de varios puntos de descarga, se retiró al punto de convergencia (Figura 9a).

Para colocar el vertedero, debe asegurar que:

1. Durante la creciente, el cauce de acceso al vertedero, contenga todo el volumen de agua. Esto se logró, levantando dos diques de tierra, piedras y palos a ambos lados del canal de aproximación, hasta alcanzar la parte alta del vertedero (Figura 9b).

2. Durante la creciente se pueden activar otras surgencias sobre el mismo cauce, por lo que se debe asegurar que todas ellas converjan al canal del vertedero. Es prudente identificar las marcas de crecientes anteriores. Con seguridad, estás se originan a mayor altura y desplazadas de la surgencia activa con el caudal base (Figura 9b).

3. La lámina debe quedar enterrada bajo el fondo original del cauce, por lo menos 10 cm. Para evitar fugas y asegurar que el agua no socave el fondo y logre pasar a través de él. Al lograr esto, el descenso en la velocidad de la corriente produce sedimentación en la pared del vertedero, mejorando la calidad del sello (Figura 9c).

4. Se debe reforzar adecuadamente el vertedero para que resista el empuje de la creciente. Fue necesario reforzar con piedras y tierra detrás de la lámina, obteniendo sin problemas la resistencia necesaria (Figura 9d).

También se registraron los caudales de los dos sumideros que se encuentran en la cueva de Los Caracoles, considerados los más aptos para un primer ensayo. En este caso se utilizó un método volumétrico, tomando el tiempo en que se llena un recipiente de 10 L (figura 10), dado su bajo caudal y el hecho de que precipitan convenientemente como un chorro desde las paredes de la cueva.

El objeto de este trabajo de caracterización de caudales, fue determinar la masa requerida para cada trazador artificial y planificar el estudio físico-químico secuencial en el manantial N° 007.

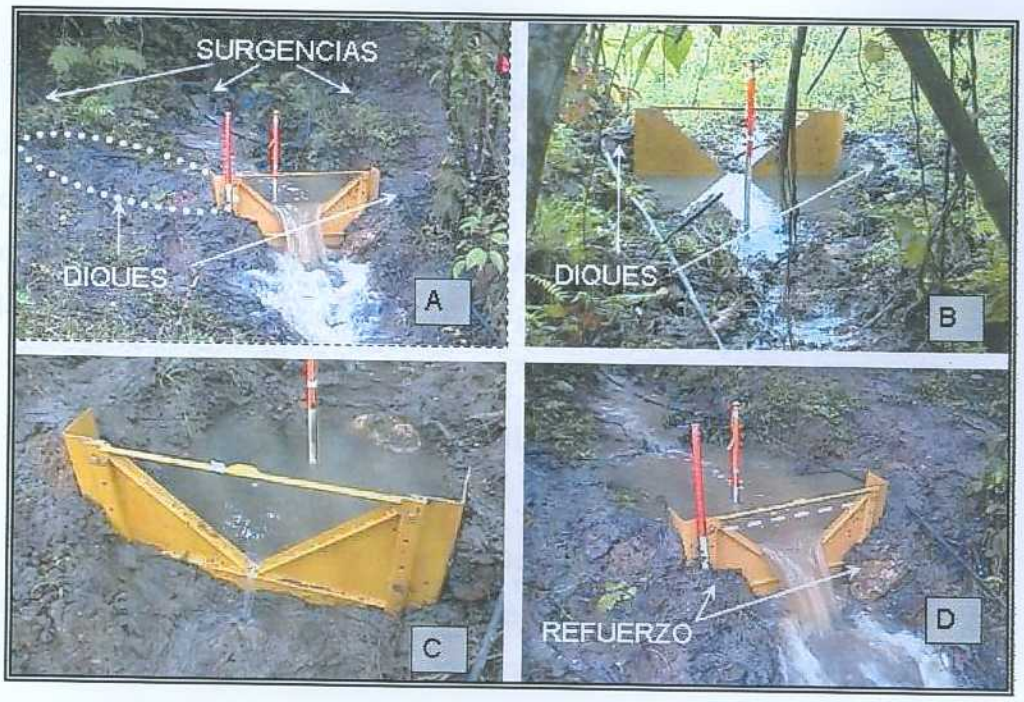


Figura 9. Mediciones de caudal en la surgencia Nº 007.

Figura 10. Medición de caudal por el método volumétrico en el interior de la Cueva de los Caracoles. Punto seleccionado para la inyección de los trazadores.

Las muestras de agua colectadas fueron procesadas en el Laboratorio de Limnología de la USB ($DBO_{5,20}$, Fósforo Total, pH, nitrógeno orgánico y conductividad específica). Igualmente, duplicados de cada muestra se procesaron en el Laboratorio de Física Nuclear de la USB, determinando los elementos presentes utilizando TXRF.

3.3.4.2 Procedimiento de análisis de muestras en laboratorio utilizando la técnica de TXRF.

La unidad TXRF utilizada está ubicada en las instalaciones del Lab. De Física Nuclear de la U.S.B. Esta está compuesta por un generador de rayos X (Siemens Krystaloflex 71 H) con tubo de rayos X con ánodo de Mo, acoplado a una unidad de reflexión total desarrollada por Wobrauschek en los laboratorios de Atominstitud, Viena, Austria. Se utilizó un detector de Si(Li) con un área de 30 mm^2 y 3 mm de espesor, con una ventana de Be de 25 μm de grosor. La señal, previamente amplificada, pasa a un conversor analógico digital (MCA Canberra S100) acoplada a un computador. Con respecto a los parámetros del generador de rayos X todas las mediciones (ídem fase II) se realizan a 40 Kv y 20 mA, con un tiempo de conteo de 500 s (Fuentes, Gomez, Bohus, Monteverde, Greaves. 1998. Bermudez, Greaves, Nemeth, Sajo-Bohus. 2001).

Una alícuota de 10 μl de cada muestra sin tratar fue depositada sobre un reflector de cuarzo de 30 mm de diámetro y secadas por vacío. Los análisis del espectro químico cualitativos y cuantitativos, fueron realizados utilizando el programa AXIL.

La configuración del generador de rayos X con ánodo de molibdeno permite una buena resolución para la detección de las líneas K_α del Br, Se, As, Ge, Ga, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc, Ca y K, y L_α para Cd, Hg y Pb. Elementos de menor energía, de interés en el estudio de aguas subterráneas como Cl, Al, Mg, Na y F no podían ser detectados por su baja energía de

fluorescencia (en relación con su bajo número atómico) (Merlo, Sajo-Bohus, Greaves, Bermudez. 2005)

A las muestras colectadas en la Fase I, inicialmente se le aplicó un análisis cualitativo para determinar los elementos y proporciones en que estaban presentes, como sugiere Vesper y White. (2003): "la concentración exacta es menos importante que las tendencias en el tiempo y las relaciones entre elementos". Se quiso establecer la utilidad de este sencillo y rápido análisis, al comparar con los análisis más elaborados que se realizarían en la Fase II.

El análisis cualitativo se basó en las relaciones de las áreas de los picos del espectro químico obtenido, utilizando el Ca como valor de referencia en los diferentes espectros de los puntos de muestreo.

En los espectros de cada una de las muestras de agua se analizaron en detalle los elementos traza en busca de patrones de semejanza que permitieron inferir el punto (o puntos) de descarga de un sumidero en particular. Se identificaron los elementos ausentes o que presentaban menores concentraciones para determinar que elemento ajeno al medio, podía ser viable como trazador artificial.

En base a las semejanzas encontradas se establecieron las hipótesis de conexión y donde serían inyectados los trazadores artificiales en la FASE II. Además de confirmar la hipótesis, se probaron diferentes métodos de trazado en un mismo experimento.

Se observó claramente que en la Fase II se debe tener especial cuidado en la cantidad y el volumen de las muestras. En particular en la toma de muestras consecutivas en el manantial Nº 007, que dependía del intervalo y del momento del inicio del muestreo.

Un factor a considerar fue el número de envases y su volumen. Estos debían ser tales que el volumen total resultase una cantidad manejable, considerando el volumen de muestras a trasladar. Se ajustaron los requerimientos volumétricos para los diferentes ensayos a 30 mL, permitiendo

escoger el menor envase de muestra disponible en el mercado, con el volumen requerido. Se determinó que envases plásticos de 50 mL son suficientes considerando 20 mL para el lavado (curado) de instrumentos y porta muestra (reflectores de silicio), incluyendo cantidad suficiente para repetir el análisis.

3.3.4.3 Selección de los trazadores artificiales.

Se consideró el uso de elementos naturales, empleando para su análisis la Fluorescencia de Rayos-X en Reflexión Total (TXRF). Paralelamente se emplearon dos trazadores convencionales, fluoresceína y bromuro, combinación que parece conveniente (Jester, Raupach. 1987; Blaha, Hladík, Cuka. 1987).Los pasos que se dieron para definir los posibles elementos a ser empleados como trazadores artificiales, fueron:

1. Se analizó la composición físico-química de las muestras de agua recuperadas en el primer trabajo de campo.
2. Se identificaron los elementos presentes y ausentes mediante análisis cualitativos de las muestras con TXRF. Donde el espectro resultaba libre, o con señales débiles, se tenían posibilidades de agregar un elemento artificial detectable con esta misma técnica.
3. Estos elementos se contrastaron con las sustancias que hubiesen arrojado buenos resultados como trazadores en sistemas kársticos.
4. Se analizó si los elementos del subgrupo anterior, podían ser empleados en la práctica, en términos de disponibilidad, toxicidad, estabilidad en función del pH y su solubilidad.
5. Se identifican los compuestos de fácil obtención.
6. Se efectúan pruebas de laboratorio con los trazadores seleccionados para asegurar de su detectabilidad en las concentraciones esperadas en el manantial. (Nota: no se puedo simular posibles condiciones de absorción o adsorción en el medio, suelo, rocas, etc. Los criterios de selección se presentan resumidos en la tabla 1).

Elemento	Número atómico / energía K-alfa (Z / KeV)	Resultado obtenido en el espectro TXRF de las muestras tomadas en primera salida a campo.	Compuestos muy solubles en agua fría, que podrían ser empleados	Reactivos para recuperación (des-adsorción) del carbón activado.	Observaciones: Toxicidad Detectabilidad con TXRF.
Li Litio	3 / 0.052	Espectro limpio sólo en pocas muestras	No considerado	No considerado	# Z muy bajo. El trasductor del TXRF es de Li. Ruido alto.
F Fluor	9 / 0.670	Espectro limpio sólo en pocas muestras	No considerado	No considerado	# Z muy bajo. TXRF - difícil de detectar. Ruido alto.
S Azufre	16 / 2.307	El espectro no es limpio en el rango de energía de este elemento en ninguna de las muestras.	No considerado	No considerado	# Z adecuado. TXRF - difícil de detectar. Ruido alto.
Cl Cloro	17 / 2.620	El espectro no es limpio en el rango de energía de este elemento en ninguna de las muestras.	No considerado. Elemento muy volátil.	No considerado	# Z adecuado. TXRF - difícil de detectar. Ruido alto.
Cr Cromo	24 / 5.411	Espectro limpio en todas las muestras. Resulta fácil de detectar en el análisis con TXRF al no estar presente como contaminante en concentraciones detectables	Cromato de sodio. (CrO_4Na_2)	Sol. ácida de pH 3 o 4 veces < agua.	Elemento tóxico en bajas concentraciones. Concentraciones requeridas en el estudio excederían el límite de toxicidad.
			Dicromato de potasio. ($Cr_2K_2O_7$)	Ídem anterior	
			Compuesto Cr-EDTA	No considerado	
Ni Níquel	28 / 7.472	Espectro limpio en todas las muestras.	Compuesto Ni-EDTA	No considerado	# Z adecuado.
Br Bromo	35 / 11.91	Leve concentración en algunas de las muestras elemento muy común en el agua. Todos los bromuros muestran alta solubilidad en agua a baja temperatura. El TXRF es muy sensible al nivel de energía característico del Br (sensibilidad 0.02 ppm).	Bromuro de sodio. (NaBr)	Sol. ácida de pH 3 o 4 veces < agua.	Elementos que pueden ser empleados. Límite de toxicidad permite concentraciones ≤ 900 ppm. TXRF muy sensible a la energía del Br.
			Bromuro de potasio. (KBr)	Ídem anterior	
			Bromuro de zinc. (Br_2Zn)	Ídem anterior	
			Bromuro de Litio (LiBr)	Ídem anterior	
			Bromuro Cromoso. (Br_2Cr)	Ídem anterior	
In Indio	49 / 24.14	Fuera del rango del espectro. El ánodo de Mo que utiliza la fuente de rayos X satura los canales del detector en este rango de energía.	No considerado	No considerado	No es posible detectarlo. Electrodo del TXRF es de Molibdeno con (K.alfa = 17.44), lim. superior de Energía del espectro.
I Yodo	53 / 28.51		No considerado	No considerado	
La Lantano	57 / 33.30		No considerado	No considerado	

Tabla 1. Selección de los trazadores detectables con análisis por TXRF.

Como se indicó en el apartado 2.1.9.3, los elementos recomendados para su uso como trazadores son: Cl (Cloro), F (Fluor), Br (Bromo), S (Azufre), Cr (Cromo), Sc (Escandio), La (Lantano), I (Yodo), Li (Litio) e In (Indio), entre otros (Ford, 1989; Blaha, Hladík, Cuka. 1987).

Del análisis de las muestras se concluyó que es conveniente el uso de Br^- agregado en forma de KBr o NaBr. Adicionalmente se incluye la Fluoresceína por ser una técnica conocida, simple y muy usada en estudios hidrológicos de sistemas kársticos.

El bromuro solo podrá ser rastreado en el punto donde se toman las muestras secuenciales, donde el análisis de elementos traza sugiere una conexión (manantial N° 007). De forma convencional se obtendrán muestras de agua cada cierto intervalo de tiempo (1/2 h o 1 h) para su posterior análisis. Para la detección de la fluoresceina se utilizaria el carbón activo.

3.3.4.4 Diseño y construcción de un integrador de carbón activo (c.a).

Como se desprende del trabajo realizado por Gascoyne en las cercanías del Parque Nacional de la Sierra de San Luís, uno de los factores determinantes para el éxito de un ensayo de trazado con fluoresceína, es un método efectivo para su recuperación y posterior detección.

No fue posible disponer de un detector activo (fluorímetro portátil), por lo que se recurrió a integradores que permitieran monitorear un número indeterminado de surgencias, con un mínimo de atención. El problema de monitorear en forma constante ocho manantiales a varios kilómetros de distancia entre si, y por tres o cuatro días continuos fue solo abordable con estos elementos.

Dado que no era posible en este estudio obtener de la fluoresceína medidas cuantitativas sin el uso un fluorímetro, simplemente se utilizó como un indicador en campo de la existencia de una ruta de flujo. Los receptores de c.a. pueden dejarse en el manantial por períodos que oscilan entre 2 días (Smart

y Brown, 1973; cp. Jones, 1984) hasta una semana (Jones, 1984). El límite de tiempo está dado por el decaimiento fotoquímico de la Fluoresceína atrapada en el carbón, al estar expuesta a la luz del sol.

Se consideraron los siguientes factores en el diseño del integrador:

1. Bajo costo. Por la facilidad con que este equipo puede ser robado en el lugar de muestreo.

2. Fabricación artesanal, con materiales de uso frecuente en el mercado nacional.

3. Resistente a los embates de la corriente y choques contra rocas en el cauce, preservando en su interior todo el carbón activado.

4. De fácil instalación y remoción del cauce.

5. De poco peso, para facilitar su traslado y manipulación.

6. Flotabilidad ligeramente negativa.

7. Que se pueda acceder con facilidad al carbón en su interior para recoger con la frecuencia deseada muestras parciales del carbón, para su análisis.

8. Que garantice no ser arrastrado por la corriente de una creciente.

9. Que la luz solar no incida sobre el carbón activo en su interior para prevenir la descomposición fotoquímica de la fluoresceína capturada.

10. Debe cambiar de posición en la corriente para aumentar las posibilidades de captura del trazador al orientarse a la zona de mayor flujo.

11. Debe prevenir un contacto excesivo de los sedimentos del cauce con el carbón activado, para evitar que se obstruyan los poros de las partículas de carbón activado.

12. Asegurar el libre paso del agua a su interior.

El modelo comúnmente observado en la bibliografía consultada, consistía de un saco (o media de nylon) llena de carbón activado, suspendida por un alambre sujeto a un lastre de concreto de 6" de diámetro y 3" de alto (EPA, 1988. Pag 30); (Jones, 1984. Pag 6). Ciertamente este diseño cumple con algunas de las premisas fijadas para este proyecto, pero según el criterio

expuesto, incumple con las premisas 5, 6, 8 y 9. Sin embargo suponemos que el uso de un lastre de concreto es conveniente en cauces donde los efectos de socavación sean relevantes, lo que ciertamente no es este caso.

El diseño final del recipiente utilizado, se observa en la figuras 11 y 12.

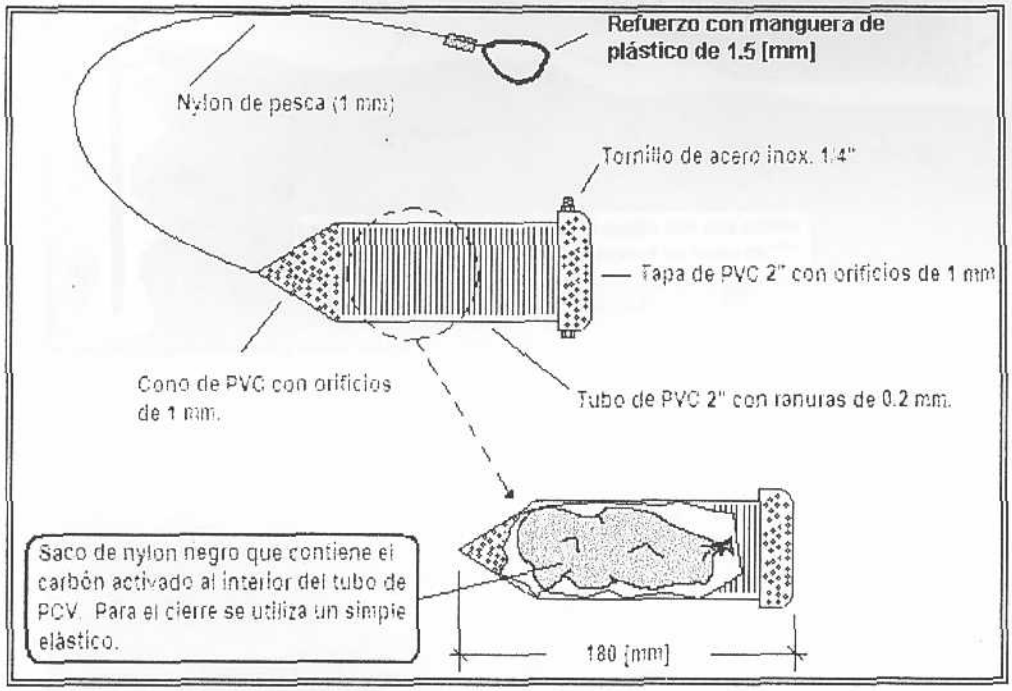


Figura 11. Esquema del integrador fabricado y detalle de la disposición del carbón activado.

Aunque el paso de luz es disminuido a lo que logra atravesar las hendiduras en el detector, se fabricaron unos sacos de nylon negro para contener el carbón. Adicionalmente esta tela sirvió como un segundo filtro para que los sedimentos más finos no alcanzaran el carbón.

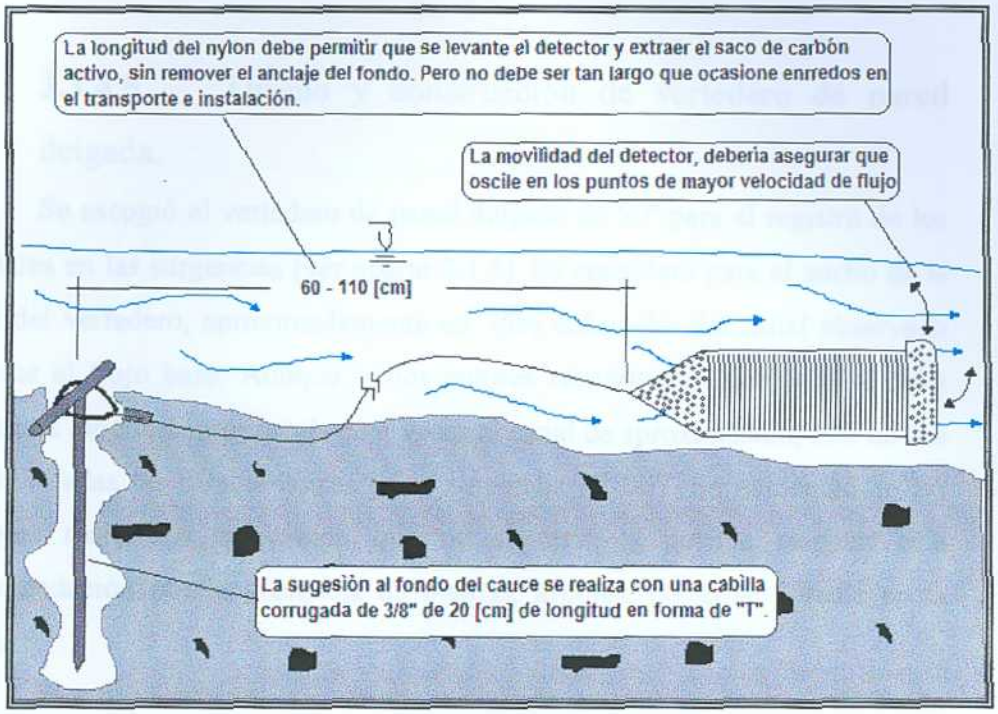


Figura 12. Esquema de la fijación en el cauce del integrador de carbón activo.

Figura 13. Equipo utilizado para la detección de la fluoresceína.

3.3.4.5 Diseño y construcción de vertedero de pared delgada.

Se escogió el vertedero de pared delgada de 90° para el registro de los caudales en las surgencias (ver aparte 2.1.5). Se consideró para el ancho de la base del vertedero, aproximadamente un 75% del ancho del canal observado durante el flujo base. Aunque varios autores recomiendan que la base debe tener una longitud aproximada de 3 veces el canal de aproximación, esto no fue posible dadas las características de la surgencia N° 007. Se evidenció en los ensayos realizados en campo que no siempre es posible respetar esta recomendación por la presencia de piedras, árboles, como se aprecia en la figura 9.

Este fue diseñado y construido utilizando una lámina de acero de 3 mm de espesor. Se hizo especial énfasis en permitir que los bordes externos de la lámina, que presentan un acabado uniforme y redondeado, conformaran los vértices del área triangular del vertedero. Este extremo debe ser agudo, con el vértice hacia el lado de aguas arriba, por lo que la sección de lámina escogida para quedar en esta sección se verificó que fuese perfectamente recta y que no presentara ningún tipo de hendidura. Efectivamente se observó en el campo, que el acabado de fábrica de la lámina comercial daba una buena separación del flujo, en todos los rangos de caudal.

También se tuvo especial cuidado en el acabado del vértice tras la soldadura, ya que cualquier imperfección o escoria que se depositase podría alterar localmente el flujo sobre el vertedero y por ende los resultados. El diseño final, partiendo de modificaciones sobre el primer vertedero, se observa en la figura 14.

Se debe lograr una velocidad de aproximación uniforme y permitir considerar que la zona donde se encuentra en estantín y la cinta métrica, sea de flujo uniforme con velocidades por debajo de 0,3 m/s.

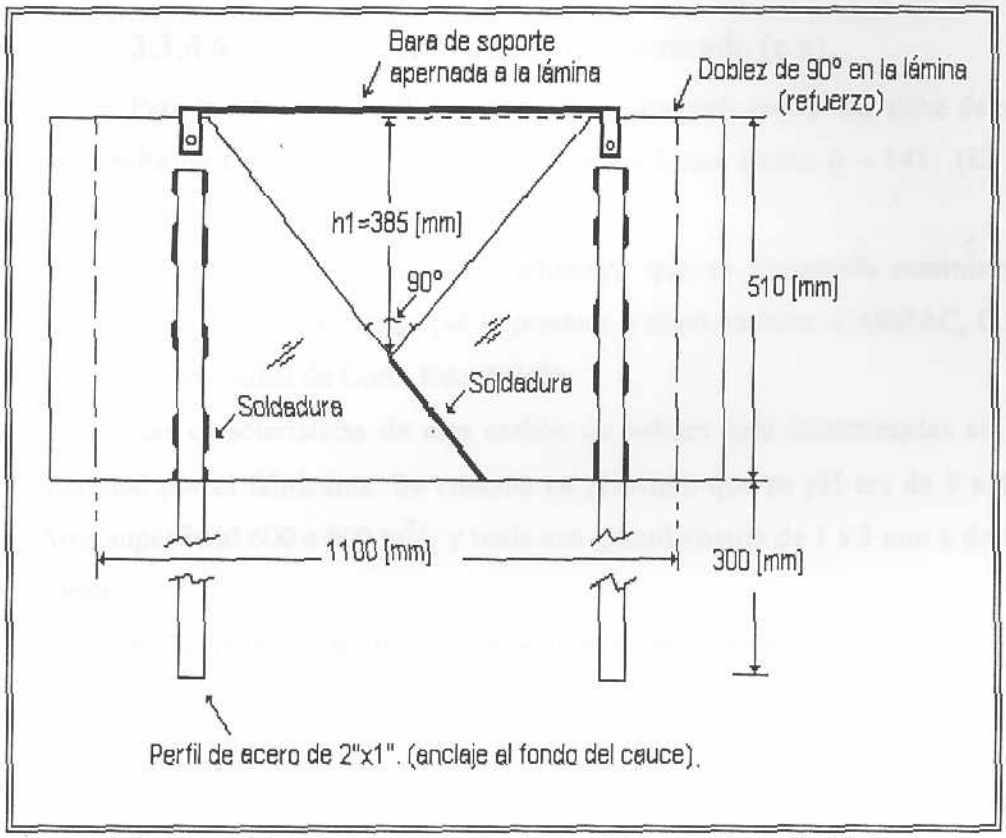


Figura 14. Esquema del vertedero triangular de pared delgada (θ = 90°) fabricado.

Para medir la altura del nivel de agua desde el vértice de la apertura del vertedero, hasta el nivel libre, en la zona de flujo uniforme, se traslado un nivel de referencia con la altura h1 hasta una lectura o marca de referencia sobre el estantín, utilizando un "nivel de albañil" (manguera traslúcida, llena de agua), haciendo coincidir los dos meniscos. (Ver apartado 2.1.5 y figura 3).

$$\mathbf{h}_{\text{(caudal)}} = h_{1(\text{fijo})} - h_{2(\text{marca de nivel})} \qquad [13]$$

Una vez que se obtuvo esta referencia, se debía tener especial cuidado de no mover ni el estantín, ni el vertedero, por lo que ambos tenían que estar fuertemente asegurados, para resistir la crecida del volumen de agua en el cauce durante el estudio.

3.3.4.6 Selección del carbón activado (c.a).

Para la retención de fluoresceína se recomienda que el c.a. debe de ser de concha de coco y granulometría de 1.8 a 4.2 mm (mesh 6 – 14). (EPA, 1988; Jones, 1984; Ford y Wiliams, 1992).

Se procedió a identificar las empresas que en Venezuela suministran este producto, siendo la única que lo produce a nivel nacional CARBAC, C.A, ubicada en la ciudad de Coro, Edo. Falcón.

Las características de este carbón no habían sido determinadas en su totalidad por el fabricante. Se conocía en principio que su pH era de 9 a 11; Área superficial 600 a 800 m^2/g y tenía una granulometría de 1 a 3 mm y de 3 a 5 mm.

Se solicitó un análisis de muestras de este carbón al Laboratorio de Carbón y Residuales del Petróleo de la Sección de Procesos Químicos de la Universidad Simón Bolívar. Los resultados se presentan en los Anexo 1. En resumen las características del carbón utilizado son:

- Área superficial: 649 ± 2 m^2/g.
- Volumen total de poros: 0,264394 cm^3/g.
- Diámetro medio de poros: 16.3 °A.

3.3.4.7 Diseño del ensayo con trazadores.

Se estimaron las concentraciones a ser utilizadas para cada trazador, utilizando referencias de trabajos anteriores y valores límites de toxicidad. En general la cantidad requerida para producir una concentración detectable en el manantial monitoreado depende de las condiciones de flujo y la distancia. En un primer estudio se conoce muy poco de ambas, por lo que se utilizó en una primera aproximación los valores de caudales y velocidades en los manantiales determinados en el primer trabajo de campo, así como distancias en línea recta son corregidas con un factor de 1.5, asumiendo un cauce sinuoso.

Para estimar la cantidad de fluoresceína que debería ser diluida en el sumidero se utilizó una expresión empírica presentada por Aley y Fletcher en 1976, que no depende de la concentración final en el manantial (Jones, 1984, Pág. 5; EPA, 1988, Pág. 29). Se consideró que dado que en su momento la técnica de identificación era por detección visual sobre el c.a. resultaba adecuada:

$$\textbf{Masa [kg]} = 1.478\ (D \times Q/V)^{1/2} \qquad [14]$$

Donde:

- *D...Distancia en línea recta, desde el punto de inyección al manantial o surgencia. km*
- *Q...Descarga de la surgencia. m^3/s*
- *V...Estimado de la velocidad del flujo subterráneo. m/s*

Caudal registrado en flujo base (m^3/s)	Distancia Inyección manantial Km*1	Velocidad estimada m/s*2	Peso de Fluoresceína kg
0.00027	0.5	0.0018	0.40
0.00007	0.5	0.0005	0.40

Tabla 2. Estimación de la masa de Fluoresceína requerido según datos de caudal del manantial N° 007. Diciembre 2002. (*1) Basado en localización aproximada por coordenadas UTM (Figura 7). (*2) Caudal del vertedero entre su área húmeda de paso.

Estas ecuaciones tienden a sobrestimar la cantidad de trazador requerido, en particular en largos trayectos (Jones, 1984). Adicionalmente, es difícil realizar una estimación de la velocidad del flujo subterráneo, ya que se desconoce si predomina una matriz porosa o un flujo en conductos. Para realizar esta aproximación se consideró una velocidad promedio, obtenida a partir los datos registrados en las mediciones de los vertederos instalados en las surgencias para los valores de flujo base.

Un problema fundamental que presentaron los cálculos es que el caudal de la ecuación [14] debería representar a todas las surgencias por donde emerge el trazador, y esto no se conoce en los primeros ensayos. El incremento de los caudales implicó es si mismo un aumento del nivel freático y la activación de otros manantiales vinculados a la descarga N° 007 (como la surgencia N° 008).

Esto implica que el trazador no pasará todo por el manantial evaluado y se dispersa en un número indeterminado de ellas. La activación de otras surgencias aumenta la dispersión (pérdidas).

Si bien los integradores pueden ser colocados sobre todos los manantiales identificados, no se puede saber de antemano para estimación del caudal, cuales o cuantos están vinculados a un mismo punto de descarga.

Adicionalmente, se presentó en el sumidero N° 010 una creciente (aumento del caudal) al momento de la inyección de los trazadores, siendo una nueva razón por lo que la concentración inicial del los trazadores debería haberse incrementado.

3.3.5 Procedimiento FASE II.

3.3.5.1 Segundo trabajo de campo.

En diciembre de 2004 se realizó el segundo trabajo de campo. Intensas precipitaciones inesperadas cercanas los 84 mm diarios, cambiaron las características hidráulicas con que se trabajó en el año 2002. Se decidió proseguir, sabiendo que se evaluarían condiciones de flujo alto, diferentes a las de la Fase I.

Algunos manantiales o sumideros previamente evaluados, resultaron inaccesibles. En los manantiales N°: 012, 013 y 014 no fue posible tomar muestras representativas como en la Fase I. En estos puntos, cursos de agua intermitentes producto de la escorrentía superficial los cubrían completamente, haciendo imposible diferenciar el agua superficial de la del manantial.

Por otra parte la elevación del nivel freático producto de la intensa recarga, ocasionó la aparición de nuevos manantiales a cotas superiores (N° 004, N° 008 y 011). El manantial N° 004, siendo una nueva surgencia relativamente muy cercana a N° 003 y a una cota de 5 metros sobre esta, evidenció un aumento del nivel freático superior a esta diferencia de cota. Dada

su cercanía, resultaba muy probable que el N° 003 y N° 004 fuesen la descarga de un mismo punto.

Se instaló el vertedero triangular en la surgencia N° 007, del mismo modo descrito en el primer trabajo de campo.

Se instalaron integradores de c.a. en el lecho de las surgencias, tomando al momento de su colocación una muestra de agua (acidificándola con solución 1 M de HNO_3) y registrando el pH y temperatura del agua.

Se trató que el integrador de c.a. se encontrara lo más cerca posible del punto donde surgía el agua y en una zona sombreada, para disminuir el efecto de la descomposición fotoquímica de la fluoresceína. Este se cargaba con el c.a. (sellado desde el momento de su fabricación) justo antes de sumergirlo en el agua. Se trató de mantener el detector totalmente sumergido y bajo sombra. Figura 15.

Para verificar si las semejanzas en los patrones de metales traza, en realidad implicaban una conexión sumidero-surgencia, el 09/12/04 a las 10:30 a:m se agregaron en el sumidero N° 010 de la Cueva Los Caracoles 900 g de NaBr y 125 g de Fluoresceína (esta última según procedimiento indicado por Ford, (1992); Wiliam, (1984); Gillieson, (1998) y Gascoyne, (1974)).

Se registró el caudal en la cascada que forma aguas abajo el sumidero 010, utilizando en esta oportunidad un beaker de 200 mL. Las lecturas registradas se presentan la Tabla 5 (CAPÍTULO IV). Se observó un incremento en el caudal como consecuencia directa de precipitaciones en el exterior, no obstante en ningún momento se registro cambio en la turbidez del agua.

El Br^- se encontró en todas las muestras analizadas tras la Fase I, pero se verificó que podía ser agregado en concentraciones tales que podría ser claramente detectadas al analizar las muestras tomadas con TXRF. Se tiene con esta técnica y para este elemento un límite de detección de 0,05 μg/mL. Su concentración podía elevarse inclusive a 900 mg/L, al no presentar ningún efecto nocivo con dosis máximas entre 310 y 930 mg/Kg (Hansen, Hüber. 1983; cp, Flury y Papritz, 1993).

83 minutos tras la inyección de trazadores se inicia la toma de muestras de agua cada hora en el Nº 007. Pasado el primer día se extendieron los lapsos entre la toma de muestras, dado que se estimó por los pulsos hidráulicos evaluados en la Fase I, un tiempo de transito menor de 10 horas. No obstante el aumento de caudales ya discutido anteriormente podía haber reducido este tiempo, como efectivamente se apreció al evaluar la fluctuación de elementos en solución. Como se discute más adelante se obtienen tiempos de transito mínimos aproximados de 7.4 horas.

Se inyectó primero la fluoresceína, diluyendo tres veces 25 g en un envase de 16 L, con intervalos de 5 minutos (tiempo llenado del recipiente de 16 L) (figura 16).

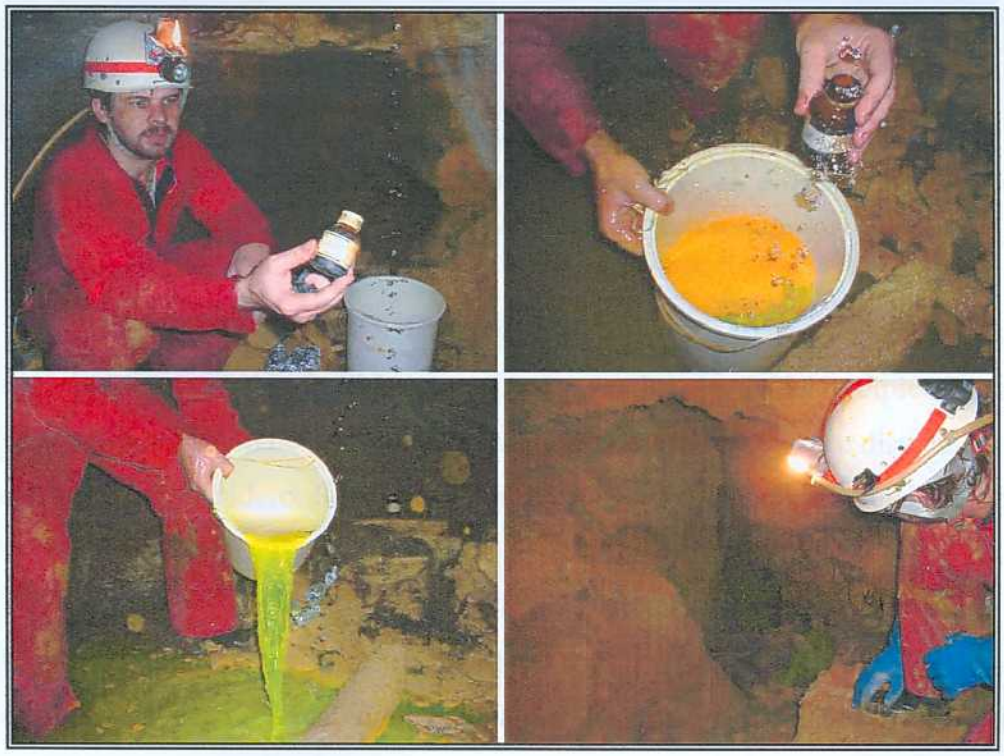


Figura 15. Inyección de fluoresceína en el sumidero Nº 010 dentro de la cueva Los Caracoles. Diciembre 2004.

Figura 16. Disposición de integradores de carbón activo en diferentes manantiales. (Arriba-Izq. Nº 004 / Arriba-Der. Nº 005 / Abajo Nº 007 con vertedero).

El KBr se inyectó a continuación, a las 11:40 a.m., pudiendo ser disueltos con mucha facilidad los 0.9 Kg en los 16 L del recipiente para preparar la solución de "Agua de Bromo". Ésta es posteriormente disuelta en el estanque del sumidero. Se recomienda el vertido del trazador con una dilución 10:1 (Jones. 1984).

En la surgencia Nº 007, a las 12:53 p.m. de este mismo día se inició la toma de muestras secuenciales de agua. Para mejorar las probabilidades de detección de la fluoresceina, se colocaba el integrador de c.a. en la cresta del vertedero, asegurando el mayor contacto con el agua de la surgencia, mientras otro se dejaba en el fondo (Figura 16). 5 minutos antes de que se registrase la lectura de caudal, el integrador de c.a. era extraído para la toma de una muestra de c.a. y permitir la estabilización de los niveles del vertedero.

En la surgencia N° 007, se desarrollaron con intervalos regulares de tiempo las siguientes actividades:

- Toma de muestra de agua, para su posterior análisis con TXRF, en envase previamente curado tres veces con el agua corriente en el vertedero.
- Toma de muestra de carbón activado. Esta se guardó en un envase curado con el agua de la surgencia (tres veces). El envase debe se de color negro para evitar la descomposición fotoquímica de la "posible" fluoresceína atrapada en el carbón. Se trasladaron al laboratorio de campo y se procede a la verificación visual de la fluoresceína eluyendo con una solución de KOH al 5% en etanol.
- Registro el nivel de agua en el vertedero (caudal), hora y apariencia del agua.

Las muestras de carbón activo se identificaron con la hora y el número del integrador de donde provenían. Estas se trasladan al laboratorio de campo, donde se colocan en un beaker limpio (se debe tener cuidado de que no contenga restos de otras muestras o agua contaminada con fluoresceína). Se les agregó una pequeña cantidad (para apenas cubrir el carbón) de la solución de KOH al 5% en etanol, para determinar si se determinaba la presencia de fluoresceína. De estar esta presente se detectaría un halo amarillo-verdoso sobre la superficie del carbón. Como era posible que su resuspensión no fuese inmediata, de ser negativo, se guardó por 72 horas más en el recipiente donde fue colectada. Jones (1984) sugiere 24 horas más. Las muestras diluidas y las de duplicado se conservaron en cajas separadas que indican su tipo.

Se determinaron algunas condiciones que podían producir falsos resultados en la observación de la fluoresceína: a) El reflejo de la vegetación circundante; b) Las condiciones de luz podían ser variables; c) Desprendimiento de carboncillo extremadamente fino que da la impresión de "halo-verdoso" al exponerlo al KOH. Se realizan pruebas en laboratorio de

campo exponiendo carbón a una solución con 10 ppm de fluoresceína, para permitir diferenciar estos falsos indicios del trazador.

El día 12/12/04 se procedió a retirar los integradores de c.a. en el siguiente orden: N° 004 (12:32 p.m.); N° 003 (12:58 p.m.); N° 005 (1:45 p.m.); N° 008 (2:05 p.m.); N° 006 (3:45 p.m.); N° 007 (4:40 p.m.). El 13/12/04 se recuperaron los detectores más alejados del campamento: N° 002 (2:52 p.m.); N° 001 (3:15 p.m.).

Se extrajo de cada detector el carbón activo a un recipiente plástico de 100 cm^3 previamente lavado en grado analítico con HNO_3 2M. Para el trasvase del carbón activo (seco) se utilizó la funda protectora que lo contiene para evitar cualquier contaminación por contacto.

3.3.5.2 Análisis de muestras en laboratorio con la técnica de TRRF.

Para las muestras recuperadas en la Fase II, se realizaron determinaciones cuantitativas para las concentraciones de los elementos traza con los mismos procedimientos y equipos descritos en ya en el apartado 3.3.4.2.

20 mL de muestra fueron vertidos en un beaker previamente lavado con HNO3 1M, agua de alta pureza y curado tres veces con 0.5 mL de muestra para prevenir contaminación.

8,5 mL de muestra fueron agregados a un balón aforado de 10 mL sobre una balanza analítica (Metter AE 240), para permitir usar peso y no volúmenes. Esto permitiría cálculos de concentración más precisos mediante el método de parámetros fundamentales a realizar con el programa AXIL. Se utilizó 1 mL de solución de Se de 1000 ppm (Merk) como standard interno vertido en el balón de 10 mL. Se completó el volumen aforado con agua de alta pureza.

Las líneas de energía del Se (11.21 keV) se solapan ligeramente con las del Br (11.91 keV) dificultando observar la presencia del trazador de Br^-.

Puede ser conveniente utilizar Ga (9.24 keV) en posteriores análisis, e inclusive en menores concentraciones.

Se realizaron blancos de los recipientes de muestreo no utilizados (llenos con agua de alta pureza), de reflectores de silicio vacíos y varias de las soluciones empleadas, etc., para considerar posibles fuentes de contaminación.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Toma de muestras y calidad del agua.

Se presentan las condiciones generales presentadas por las muestras colectadas en campo en las Fases I y II. En la tablas 3 y 4.

Nº	COORD. UTM	Altitud [m.s.n.m]	Tipo de curso de agua muestreado	Observaciones
001	494.491 E; 1.201.318 N	1070	SURGENCIA	Manantial en finca de la Familia Cali
002	495.927 E; 1.201.089 N	960	SURGENCIA	Manantial en paso de carretera.
003	497.884 E; 1.201.172 N	845	SURGENCIA	Ojo de agua, por camino de mulas a finca Sr. Mejias.
004	497.846 E; 1.201.201 N	850	SURGENCIA	Manantial nuevo enl segundo trabajo de campo muy próximo a Nº 003
005	497.648 E; 1.200.981 N	740	SURGENCIA	Múltiples surgencias en potrero Finca familia Cuicas
006	497.080 E; 1.200.808 N	815	SURGENCIA	Manantial al lado de casa con desperdicios.
007	497.222 E; 1.200.875 N	805	SURGENCIA	Manantial en potrero de familia Cuicas. Seleccionado para monitoreo continuo.
008	497.381 E; 1.201.030 N	790	SURGENCIA	Manantial nuevo en segundo trabajo de campo muy difuso y intermitente.
009	496.745 E; 1.201.089 N	981	SUMIDERO	Dentro de la Cueva Los Caracoles 1, segundo sumidero.
010	496.745 E; 1.201.089 N	980	SUMIDERO	Dentro de la Cueva Los Caracoles 1, primer sumidero.
011	496.675 E; 1.201.316 N	970	SUMIDERO	Dentro de la Cueva Tino. Escurrimiento de poco caudal.
012	497.080 E; 1.201.170 N	820	SUMIDERO	Dentro de la Cueva Los Caracoles 2, sumidero difuso entre bloques.
013	496.620 E; 1.201.000 N	865	SURGENCIA	Manantial en paso de carretera.
014	495.650 E; 1.201.150 N	966	SURGENCIA	Manantial en paso de carretera.

Tabla 3. Resumen de los resultados obtenidos en de las muestras tomadas en la primera y segunda salida de campo. Datos de ubicación y características generales de los puntos de muestreo.

De la comparación entre las muestras colectadas en la Fase I y II, se observó una acidificación general producto de las fuertes precipitaciones que se presentan en la segunda campaña de campo, tendiendo a valores normales de agua de lluvia. La disminución del pH en el acuífero debió favorecer el desprendimiento de metales retenidos por depósitos arcillosos en su interior y

cambiar las relaciones de los elementos observados (Abollino, Aceto, Malandrina, Sarzanini y Mentaste. 2003.) entre la Fase I y II.

	FASE I								FASE II			
Nº	T (ºC)	pH	C (uS/cm)	DBO (mg/l)	F.T. (mg/l)	NTK (mg/l)	Color / turbiedad	Caudal base (lts/seg)	T (ºC)	pH	Color / turbiedad	Caudal base (lts/seg)
001	18	7,5	213	2,8	0,031	1,18	transparente	N.D	20,0	6,5	Lig. Turbia	N.D
002	18	7,9	607	< 2,0	0,079	0,06	transparente	N.D	21,8	7,2	transparente	N.D
003	19	7,9	284	< 2,0	0,029	0,46	transparente	N.D	21,3	7,4	transparente	N.D
004								N.D	22,6	6,0	transparente	N.D
005	19	8,0	445	2,2	0,128	0,40	transparente	N.D	21,8	7,1	transparente	N.D
006	n.d	7,6	343	< 2,0	0,006	0,06	Lig. Turbia	0,08	22,1	7,4	transparente	N.D
007	19	7,6	384	< 2,0	0,140	0,07	translucido	0,32	21,8	6,2	transparente	0,98
008								N.D	n.d	n.d	Lig. Turbia	N.D
009	19	8,4	398	2,2	0,033	0,52	transparente	0,02	n.d	n.d	transparente	N.D
010	20	7,9	407	< 2,0	0,003	0,07	transparente	0,03	n.d	n.d	transparente	0,06
011								N.D	n.d	n.d	transparente	N.D
012	NO	7,9	327	< 2,0	0,014	0,39	transparente	N.D				N.D
013	18	8,0	570	3,0	0,014	2,37	Lig. Turbia	N.D				N.D
014	n.d	7.9	680.0	2.4	0.040	0,59	transparente	N.D				N.D

Tabla 4. Resumen de los resultados obtenidos en de las muestras tomadas en la primera y segunda salida de campo. Datos obtenidos en el momento del muestreo y parámetros de calidad de agua de las fuentes evaluadas en la Fase I.

En los manantiales Nº: 011, 012 y 014 muestreados en la primera etapa no fue posible repetir el muestreo, como consecuencia de las fuertes lluvias. Igualmente aparecieron nuevos puntos de surgencia a cotas superiores (surgencias temporales) como consecuencia del incremento del nivel freático en los manantiales Nº: 004, 008 y 011.

Los parámetros de calidad de agua básicos considerados en la Fase I revelaron que se trata de fuentes de excelente calidad (Tabla 4).

No obstante las aguas kársticas modifican su composición química mediante un proceso complejo incorporando químicos diversos, ionizados o

no, por meteorización, disolución y actividades antrópicas. Metales como Zn, Pb, Cd, Ni, Cu, Cr y As, son contaminantes de origen antropogénico que pueden ser trasportados en la atmósfera y transportados al terreno por la lluvia, escorrentía directa, bote de desperdicios, etc. Estos son retenidos en los sedimentos y movilizados la escorrentía de agua de lluvia hacia canales de drenaje (Graney y Eriksen, 2004). Por esta razón diversos elementos marcaran preferentemente conductos de drenaje del sistema kárstico de tipo autogénico de forma similar para un mismo grupo de surgencias.

Para poder establecer claramente la calidad del agua e identificar posibles trazadores naturales de interés en este estudio, se determinaron en la Fase I los elementos minoritarios presentes. En particular se observó que todas las muestras analizadas presentan contaminación por plomo sobre los valores permisibles según el decreto N° 883. No obstante la aseveración de la gravedad de estas concentraciones requieren de un proceso comparativo con otro método analítico.

4.2 Análisis de hidrogramas.

En el Gráfico 1a se presentan los hidrogramas obtenidos en el manantial N° 007, utilizando el mismo vertedero de la Fase I. La primera medición realizada en el 2002 registra un valor máximo de caudal de 83.45 L/s, con un descenso muy abrupto a su caudal base de 0.32 L/s. En la Fase II el hidrograma resulta ser muy uniforme, no obstante se produjeron intensas precipitaciones.

La presencia de nuevas surgencias a cotas mayores, aumento general de la temperatura y las diferencias entre los hidrogramas en el N° 007 del año 2002 y 2004, indican que el acuífero ha experimentado una importante recarga. Químicamente esto se observó por tender todas las muestras analizadas en el 2004, más a la química de elementos traza del agua de lluvia.

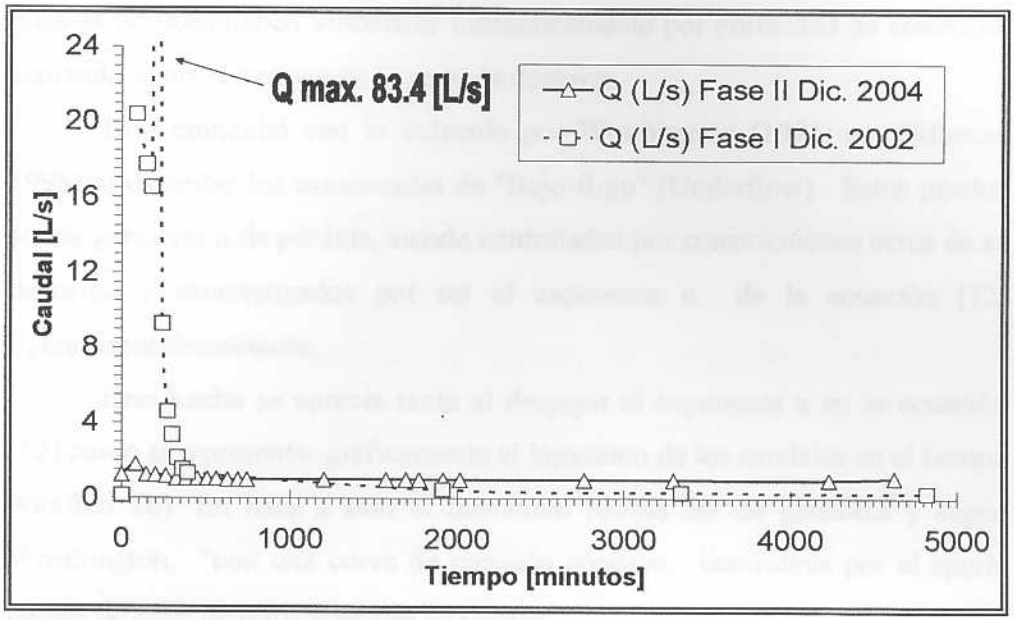


Grafico 1b. Representación log-normal de la recesión del hidrográmas registrados en el manantial Nº 007 en Fase I (Diciembre 2002).

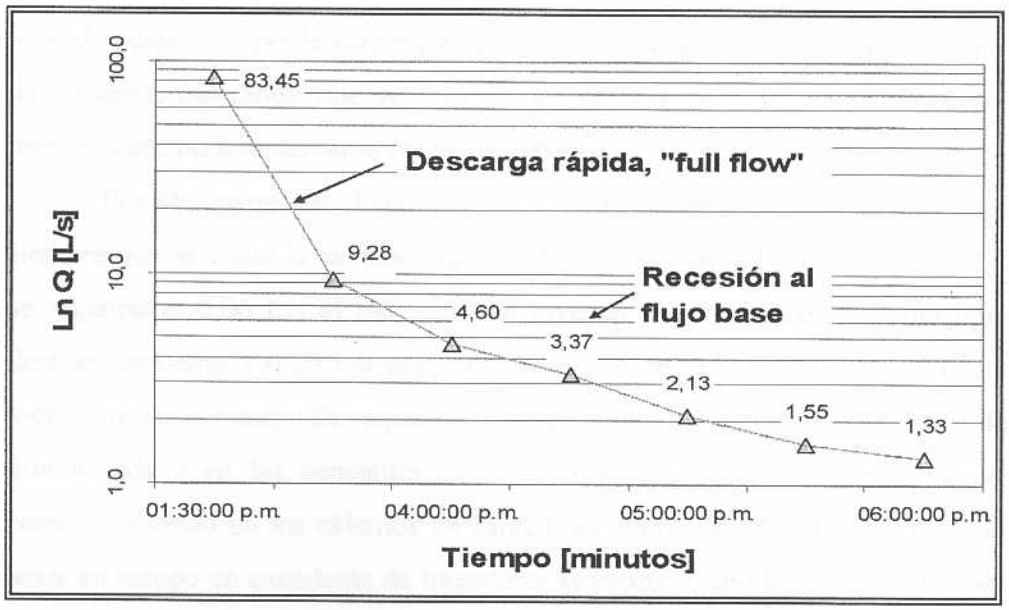


Grafico 1a. Hidrogramas registrados en el manantial Nº 007 en la Fase I (Diciembre 2002) y Fase II (Diciembre 2004).

La aparición de estas surgencias a cotas superiores condicionó el nivel freático máximo, manifestándose en la uniformidad de los caudales del manantial Nº 007, en el 2004. Un número indeterminado de manantiales (entre

ellos el N° 008) deben vincularse hidráulicamente por porosidad de conducto, acotando el nivel freático de la zona de descarga.

Esto coincidió con lo indicado por Worthington (1991; cp. Gilleson, 1998) al describir los manantiales de "Bajo-flujo" (Underflow). Estos pueden ser de ganancia o de pérdida, siendo controlados por constricciones cerca de su descarga y caracterizados por ser el exponente α de la ecuación [12] ligeramente decreciente.

Esto hecho se aprecia tanto al despejar el exponente α en la ecuación [12] como al representar gráficamente el logaritmo de los caudales en el tiempo (Gráfico 1b). En base a esto el manantial resulta ser de ganancia y según Worthington, "con una curva de recesión cóncava, controlada por el aporte cursos de agua de otros sistemas de cuevas".

De las diferentes surgencias que aparecían y desaparecían sobre y cerca del N° 007 se eligió el N° 008 para ser evaluada. Este hecho unido a la identificación del tipo de surgencia de N° 007, dió una clave sobre la hidrología del sistema, indicando que se trata de un sistema de descarga en múltiples manantiales, preferentemente cercanos entre si.

Por otra parte, en el sumidero N° 010 se observó la presencia de flujo siempre que se visitó la cavidad registrando 0.03 L/s en la Fase I. En la Fase II se registraron 0.06 L/s al momento de inyectar los trazadores y media hora después aumenta a 0.20 L/s por precipitaciones en el exterior, aunque no se logró estimar el tiempo de respuesta. Esto aumento de flujo agregó un factor de dilución de 3 en las concentraciones de trazadores estimadas inicialmente, como se apreció en los cálculos de caudal del sumidero 010 (Tabla 5). Al no tener en campo un excedente de trazadores se procedió con las concentraciones iniciales, concientes de que existía una sobre estimación en los cálculos o que podían resultar insuficientes.

Sumidero evaluado	Hora	Tiempo registrado (s)	Volumen (mL)	Caudal estimado (L/s)
010	10:30 a.m.	3.39	200	0.06
010	11:30 a.m.	1.01	200	0.20

Tabla 5. Caudales registrados al momento de inyectar los trazadores; 10:30 a.m.

4.3 Análisis de muestras en laboratorio mediante la técnica de TXRF.

Las primeras muestras obtenidas en la Fase I fueron analizadas mediante TXRF cuantitativamente para obtener una primera imagen los elementos traza presentes en las mismas. El número de cuentas, de cada fotopico es proporcional al número de fotones emitidos en cada nivel de energía característico de cada elemento en el espectro de la muestra.

En un primer intento de comparación de las composiciones características de cada manantial se realizó una comparación cualitativa en base al Calcio. Efectivamente el Ca demostró en el monitoreo continuo realizado en la Fase II, un comportamiento relativamente estable en ausencia de precipitaciones (ver Gráfico 4). Al relacionar el número de cuentas de cada elemento sobre las del calcio en esa misma muestra, se obtiene un indicio de las proporciones en que se encuentran los elementos de interés. Los resultados de los elementos más variables, es decir que muestran mejor patrones para los diferentes puntos de muestreo, se representan en la Gráfica 2. Los valores de los números de cuentas del Ca y el resto de los elementos evaluados se presentan en la Tabla 6.

El Ni y Cu aparecen con muy bajo número de cuentas en los análisis preliminares. No obstante se constituyen en elementos que junto a Zn, Sr y Pb pueden ser indicativos de los patrones de flujo subterráneo por la similitud o diferencia en sus proporciones (Gráfico 2).

	Número de cuentas obtenidas para cada elemento en el espectro obtenido por TXRF ANÁLISIS CUALITATIVO FASE I.										
Punto muestreo	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Sr	Pb
001	205	10521	N.D	N.D	163	15	43	3318	153	3003	82
002	427	14538	N.D	N.D	38	N.D	N.D	529	292	4132	N.D
003	210	8727	N.D	N.D	204	15	15	233	133	536	32
005	731	22630	N.D	N.D	547	N.D	34	611	344	1786	88
006	197	9059	N.D	N.D	457	N.D	N.D	208	97	859	27
007	340	17162	N.D	N.D	79	17	15	312	228	1557	16
009	162	7035	N.D	N.D	83	12	7	116	195	1137	18
010	275	11145	N.D	N.D	153	22	30	598	289	1858	26
012	397	13767	N.D	N.D	853	N.D	51	1334	211	4056	131
013	612	21129	N.D	N.D	87	N.D	23	1020	320	6282	85
014	371	12755	N.D	N.D	75	N.D	16	1012	148	4636	23

Tabla 6. Análisis cualitativo de muestras de agua de la Fase I. ***(N.D. por debajo del límite de detección - No Detectado).***

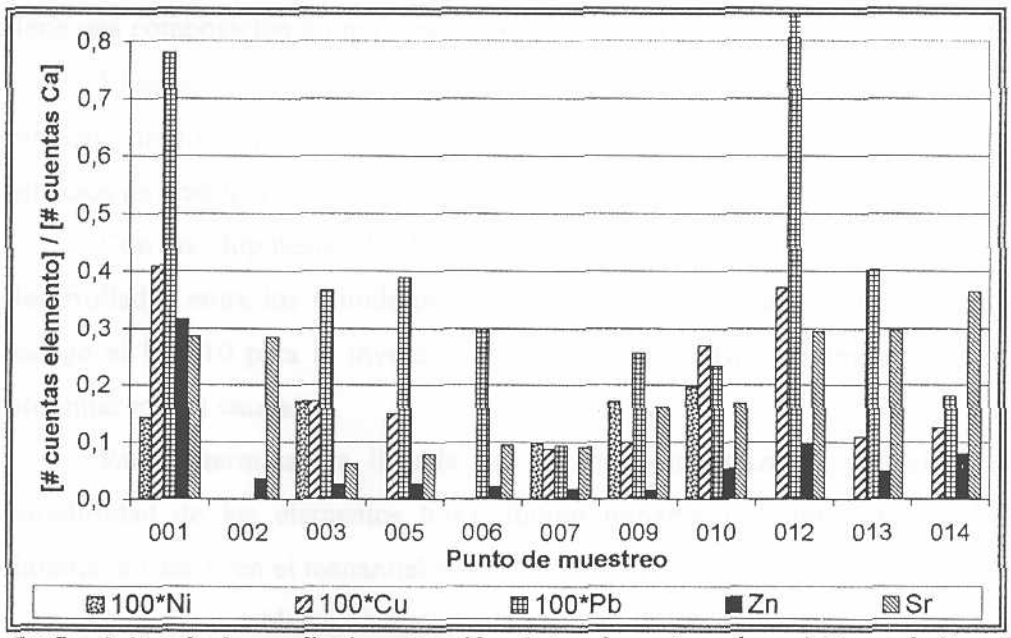


Grafico 2. Resultados cualitativos obtenidos de los elementos más variables en la Fase I contrastados con el Calcio presente. Diciembre 2002.

Se observó que las semejanzas entre los espectros químicos (proporciones de los elementos) de los sumideros N° 009 y 010, tenían en el manantial N° 007 una posible descarga. Esto era una simple hipótesis experimental y su veracidad debería ser comprobada con el ensayo de trazado descrito en el apartado 3.3.

El número de cuentas registradas en el manantial N° 007 muestran proporciones similares pero disminución de las concentraciones con respecto a las muestras N° 009 o 010. No resultó de importancia en este caso un análisis detallado de las causas de la atenuación, se deseaba en primer lugar determinar las relaciones entre ellos, más que su concentración exacta o proceso de interacción con el medio.

Esta atenuación no obstante podía tener diversos orígenes como: a) La interacción agua-roca (Transporte reactivo, fenómeno este muy débil en karst); b) Un factor de dilución con otros puntos de recarga no determinados; c) Diferencias en la colocación del portaobjetos sobre el equipo de TXRF, que puede amplificar o disminuir el conteo de pulsos de la muestra. Lo importante es que agua que proviene de la infiltración en las capas superficiales del suelo tiene una composición química característica de esta zona de drenaje.

El estudio en detalle de este aspecto analítico constituye en sí mismo un proyecto de investigación, por lo que se dejan aparte intencionalmente ciertos aspectos de analítica.

Con la hipótesis de la existencia de conductos preferentemente desarrollados entre los sumideros N°: 009 y 010 con el manantial N° 007, se escoge el N° 010 para la inyección de trazadores (NaBr y Fluoresceina) por presentar mayor caudal.

Para determinar la llegada del Bromo como trazador y evaluar la variabilidad de los elementos traza, fueron tomadas muestras secuenciales durante la Fase II en el manantial N° 007.

Se pudo establecer claramente la alta variabilidad de algunos elementos presentes, ya reportada por otros autores para manantiales de origen calcáreo.

Al evaluar el Ca y el Sr, tradicionalmente considerados en estudios hidrogeológicos, encontramos para el Ca concentraciones relativamente uniformes entre 60 y 100 ppm. El efecto de la lluvia se observa claramente en la disminución de la concentración de Ca, como era de esperarse por reportes de trabajos de varios autores (Gráfico 3). La disminución del Ca por efecto de

dilución no varía su concentración en más de 27 ppm. En comparación el Sr, no presenta variaciones superiores a 0,078 ppm.

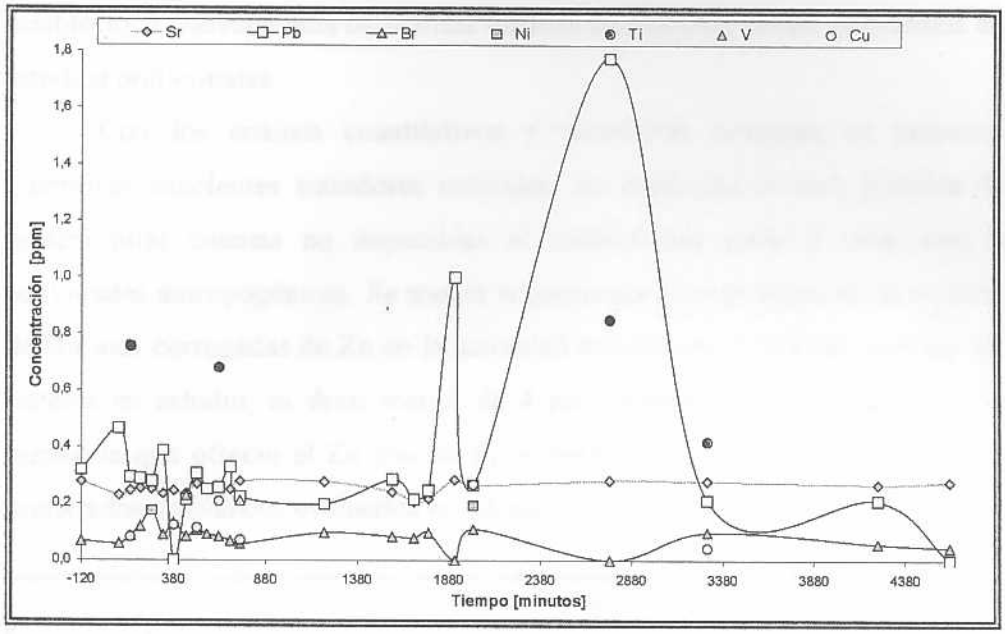


Grafico 3. Cambios observados en Ti, V, Cr, Ni, Cu, Sr, Pb y Br en muestras secuenciales del manantial N° 007 en Fase II. Diciembre 2004.

El Ca muestra ser un buen parámetro para obtener relaciones preliminares cualitativas, mientras que las muestras fuesen tomadas con suficiente retraso de la ocurrencia de una tormenta en la cuenca (Gráfica 4). En forma similar encontramos que el estroncio presentó a diferencia del resto de elementos evaluados, concentraciones poco variables ideales para realizar estudios preliminares cualitativos (Gráfica 3).

En general los espectros químicos obtenidos de las muestras del 2004 resultaron más uniformes que en las del 2002, por el efecto de la abundante recarga. Indudablemente una fuerte recarga acidificó el agua almacenada en el acuífero, resuspendiendo y lavando gran parte de los elementos presentes. Como evidencia de este proceso de lavado y cambio del régimen hidráulico se detectaron trazas de Ti y Cr solo durante el monitoreo en continuo del manantial N° 007. (Gráfica 3).

Se repitió el análisis de los elementos encontrados en los diferentes manantiales, pero en esta oportunidad se realizó cuantitativamente. Se estableció la conveniencia de realizar análisis cualitativos menos elaborados en estudios preliminares.

Con los análisis cuantitativos y monitoreo continuo, se pudieron identificar excelentes trazadores naturales. En particular el zinc (Gráfica 4) mostró altas cuentas no imputables al transito por suelo o roca, sino a actividades antropogénicas. Se asocia la presencia de este elemento al empleo de láminas corrugadas de Zn en la actividad humana en el entorno cercano del sistema en estudio, es decir menos de 4 Km^2 (Gráficos 2 y 5). Fue clara la respuesta que ofreció el Zn con un incremento de 14 veces sobre los valores registrados en blancos evaluados en laboratorio (1.1 ppm).

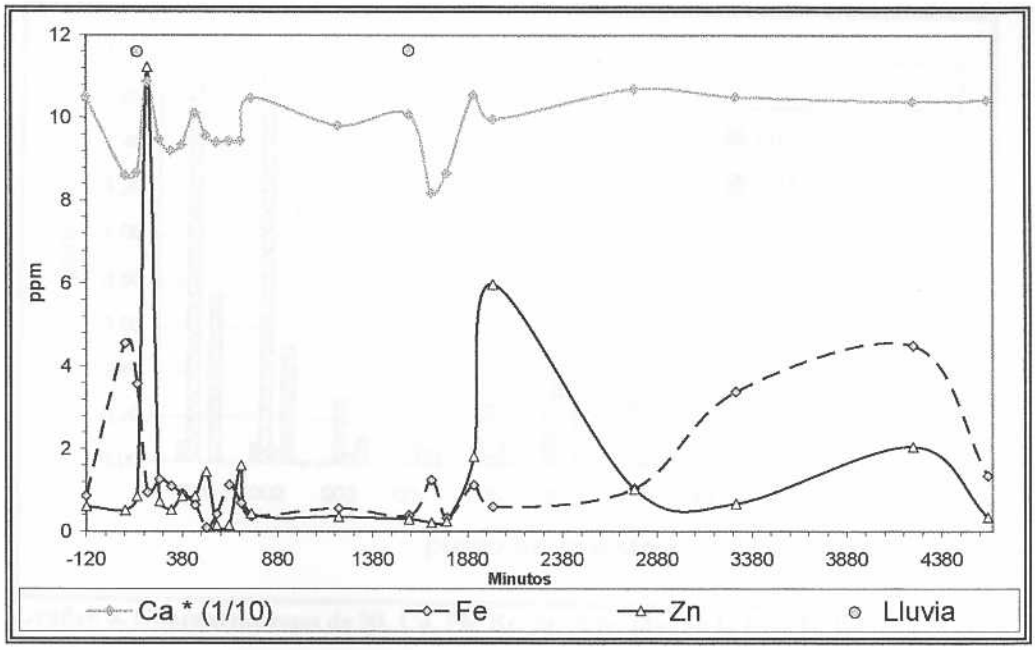


Gráfico 4. Cambios observados en Ca, Fe, Zn en muestras secuenciales del manantial Nº 007 en Fase II. Diciembre 2004.

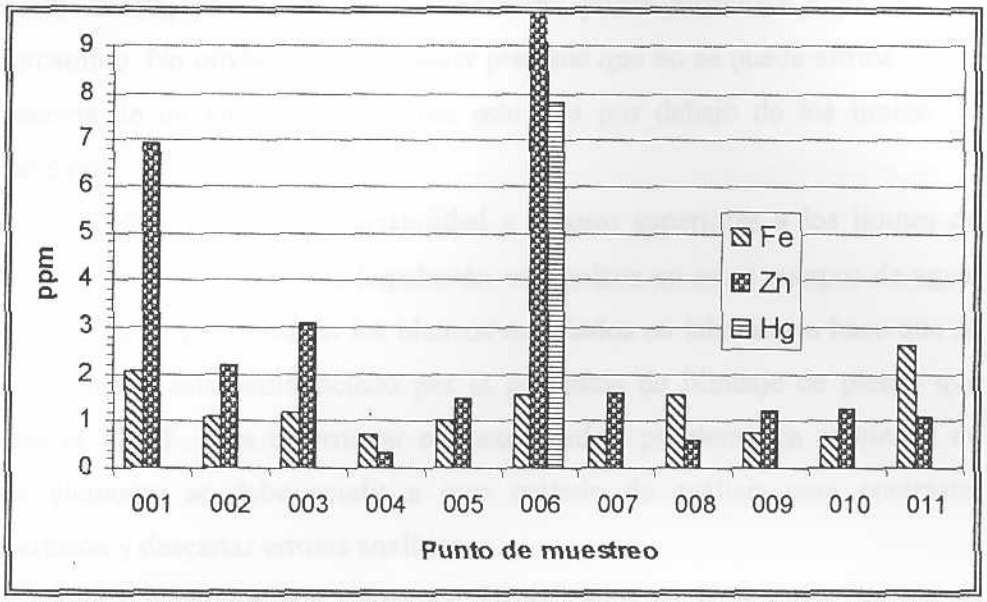


Gráfico 5. Concentraciones de Fe, Zn y Hg obtenidas en la Fase II. Diciembre 2004.

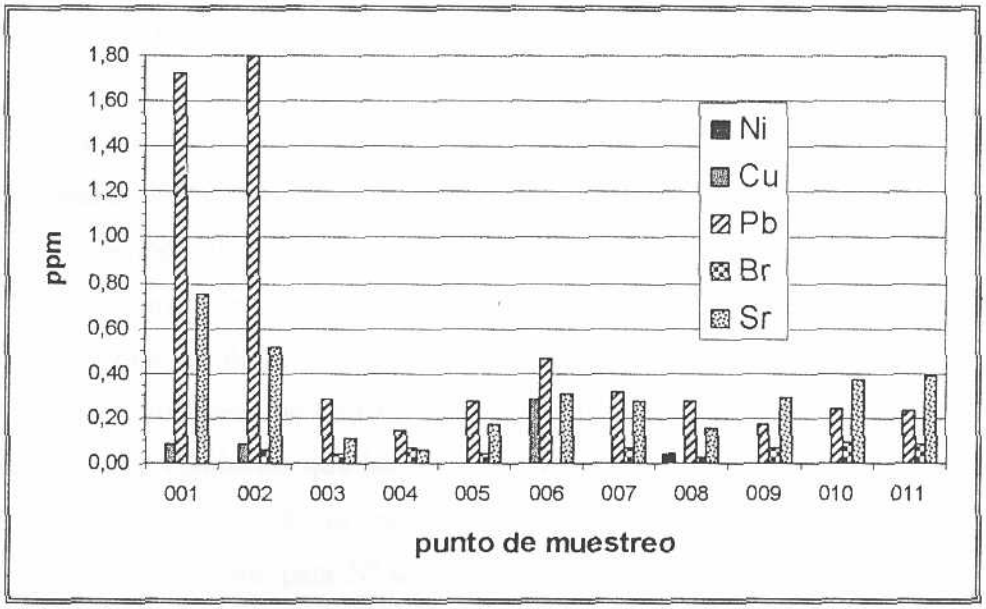


Gráfico 6. Concentraciones de Ni, Cu, Pb, Br, Sr, obtenidas en la Fase II. Diciembre 2004.

El Br apareció con valores similares en todas las muestras, con excepción de los manantiales N° 001 y N° 006. Podemos en general asumir que se trata de concentraciones propias del agua de lluvia infiltrada al acuífero. Por otra parte como se observa en la gráfica 3, el Br no se registra al elevarse los

valores de Pb, por lo que su no detección puede atribuirse a proceso de intercambio. No obstante se debe tener presente que no se puede afirmar la no presencia de un elemento, solo que este está por debajo de los límites de detección.

El Pb presentó alta variabilidad y valores superiores a los límites de toxicidad establecidos por la legislación venezolana en estos cuerpos de agua. No obstante su presencia en los blancos estudiados en laboratorio hace que su conteo pueda estar influenciado por la presencia de blindaje de plomo que rodea el TXRF. Para determinar con exactitud la problemática ambiental de este elemento se debe acudir a otro método de análisis para contrastar resultados y descartar errores analíticos.

Se compararon los elementos identificados en el segundo trabajo de campo (gráficos 5 y 6) con los de la gráfica 4. Se pudo inferir el proceso de dilución descrito, sobre los elementos traza contenidos en el acuífero como consecuencia de las fuertes precipitaciones. Se evidenció este efecto cuando el Ni, no se encontró en ninguno de los puntos donde se detectó en el 2002, solo en el manantial N° 008; Este tenia la particularidad de haber estado activo por un corto período de tiempo tras la fuerte recarga (está a una cota superior sobre N° 007 - Figura 7) pudiendo conservar depósitos aún no lavados.

El proceso de acidificación descrito, por la acción del agua de lluvia y consecuente disminución de carbonatos permitió la resuspensión de múltiples elementos en conductos que han estado inactivos. La relación que se asumió entre N° 007 y N° 008, se realizó en base a la similitud de los espectros obtenidos; Igualmente para N° 005, 007, 008, 009, 010 y 011, basado en las relaciones de elementos con concentraciones menores a 2 ppm (Gráfico 6).

Al analizar el comportamiento de Zn entre otros elementos con concentraciones superiores a 2 ppm (Gráfico 5), se observó que la relación entre diferentes manantiales propuesta anteriormente se mantiene dentro de rangos de valores aceptables. En base a los datos presentados en la Gráfica 6,

se pudo interpretar que los sumideros N° 009-010 y 011, descargaban en N° 005 - 007 y 008.

La contaminación observada en el manantial N° 006 evidenció la presencia de una fuente antropogénica en la propia descarga, por valores de Zn (14,6 ppm). En cuanto al valor del Hg (7,8 ppm) resultó muy extraño y requeriría de un nuevo análisis, dado la elevado de esta concentración y que no se observó en el 2002.

El origen antropogénico del Zn, fue asociado al contacto del agua de lluvia con los techos de las casas, única fuente visible. De ser esto cierto podría ser un buen indicador del tiempo de transito, al asociar la ocurrencia de un evento de lluvia con la infiltración de este. Con esta hipótesis se pudieron determinar en la gráfica 4, dos tiempos de transito con base en la hora de la precipitación y el aumento de la concentración del Zn.

Se puede observar claramente que difieren por lo menos en 4 órdenes de magnitud, por lo que su análisis requiere de una mejor evaluación del evento de lluvia y su distribución espacial.

El vanadio observado se podría asociar a los cambios provocados por la precipitación (Gráfica 3). Se conoce que éste puede ser aportado al agua por oxidación de materia orgánica, lo que revelaría el paso por simas que están cubiertas de densas capas de humus. Las mayores concentraciones de humus se encuentran particularmente en el fondo de las cimas (o pozos de cuevas) donde se acumulan por metros los desechos vegetales. En este caso la aparición de este elemento en dos oportunidades, tras una fuerte precipitación, pudo además del origen del agua indicar un tiempo aproximado de flujo subterráneo. Este tiempo puede diferir del que se obtiene del Zn, debido a que éste está desplazado de un posible sumidero autogénico concentrado, mientras el V está concentrado en el fondo de este (cimas). En el caso del manantial N° 007, se cumple esta premisa, donde ocurre una precipitación (al min. 145 del muestreo – tabla 7), el Vanadio aparece primero (448 y 741 min. Respectivamente) y el incremento del Zn sobreviene un día después (2014 min.).

Por otra parte el manantial N° 004 que apareció en el 2004 sobre el N° 003, pudo parecer en campo como una descarga de flujo alto vinculada al manantial más constante, el N° 003. Sin embargo no fue posible verificar esta hipótesis en base a los resultados obtenidos. Posiblemente la razón de esto sea la misma esbozada entre N° 007 y 008, para drenajes altos inactivos.

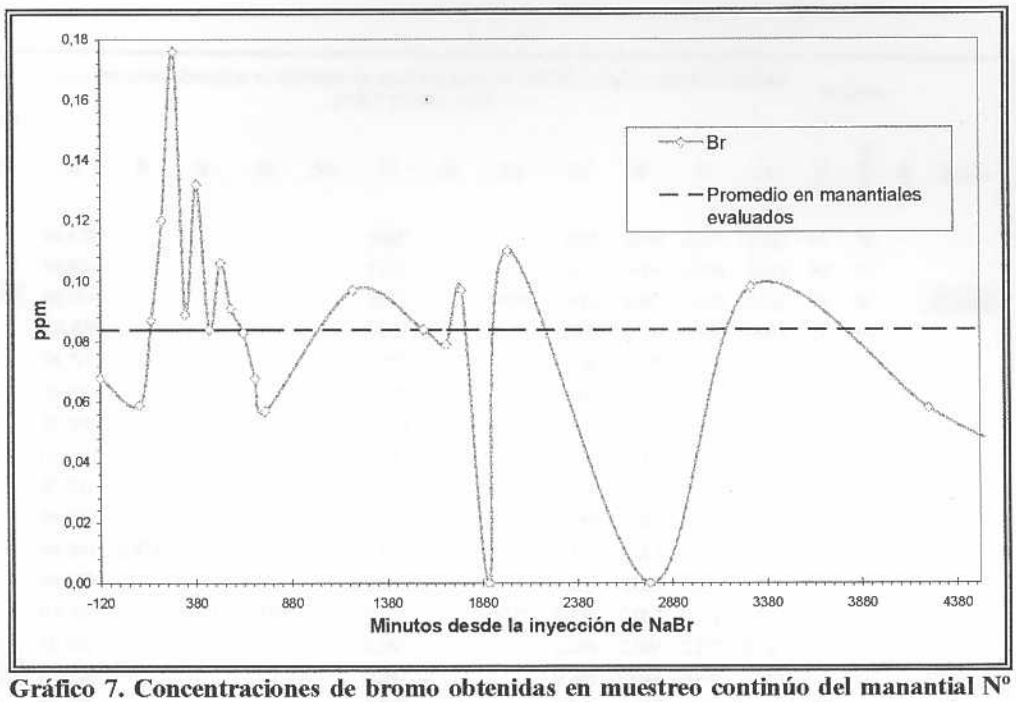


Gráfico 7. Concentraciones de bromo obtenidas en muestreo continúo del manantial N° 007 (ppm). (Nota: Concentración igual a cero solo es ilustrativo, indica que está por debajo del límite de detección).

No obstante se registró un incremento en la concentración del Br (Gráfico 8), su cercanía con las concentraciones naturales detectadas (alrededor de un valor de referencia de 0,096 ppm) no permitieron asegurar la detección del trazador. Una razón clara de la falla de este estupendo trazador fue el cambio en los caudales del sistema acuífero, por inesperada recarga (factor de dilución y de dispersión). Esta misma causa se puede imputar a la no detección de la fluoresceína. No se puede de ningún modo descartar el uso del de estos trazadores, sino establecer criterios para permitir calcular su concentración inicial anticipando cambios ambientales. Un método puede ser, ir al campo con

reactivo en exceso y recalcular la concentración previamente estimada en base al caudal actual. El problema aquí es el costo de los reactivos, por lo que el Zn pareciese ser una interesante alternativa.

Algunos de los espectros obtenidos en las muestras de la Fase I se presentan de forma ilustrativa en el Anexo 2. Los valores obtenidos en el monitoreo secuencial de N° 007 se presentan en la Tabla 4.

Tiempo desde inyección de trazador min.	Concentraciones obtenidas en muestras de agua tomadas del monitoreo secuencial del manantial N° 007 (TXRF) - ppm												Muestreo			
	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Sr	Pb	hora	minutos	día	Observ.
0	94,439					0,686			1,602	0,068	0,277	0,328	11	30		
83	86,039					4,553			0,512	0,059	0,229	0,464	12	53		
145	86,684					3,573		0,082	0,849	0,087	0,246	0,292	13	55		LLUVIA
199	108,685					0,952			11,221	0,120	0,253	0,288	14	49		
261	94,797					1,257	0,175		0,728	0,176	0,251	0,278	15	51		
323	91,989					1,101			0,526	0,089	0,234	0,386	16	53		
380	93,365					0,913		0,124	0,861	0,132	0,245		17	50	09/12/04	
448	101,141					0,637			0,854	0,084	0,235	0,213	18	58		
506	95,632					0,089		0,011	1,439	0,106	0,270	0,036	19	56		
560	94,089					0,417			0,149	0,091	0,254	0,250	20	50		
625	94,360	0,679				1,126		0,207	0,152	0,083	0,257	0,256	21	55		
688	94,439					0,686			1,602	0,068	0,249	0,328	22	58		
741	104,805		0,211	0,246		0,367		0,071	0,433	0,057	0,279	0,224	23	51		
1200	98,062					0,563			0,358	0,097	0,277	0,198	7	30		
1571	100,726					0,387			0,295	0,084	0,241	0,285	13	41		LLUVIA
1690	81,771					1,243			0,219	0,079	0,206	0,215	15	40		
1770	86,562				0,222	0,326			0,250	0,097	0,217	0,247	17	0	10/12/04	
1913	105,512					1,120			1,813	0,060	0,284	1,000	19	23		
2014	99,557					0,600	0,193	0,268	5,979	0,110	0,264	0,266	21	4		
2760	106,930					1,026			1,026		0,281	1,774	9	30		
3295	105,030	0,418				3,379		0,043	0,673	0,098	0,279	0,212	18	25	11/12	
4230	103,796					4,488			2,053	0,058	0,267	0,210	10	0		LLUVIA
4623	104,221					1,342			0,339	0,045	0,271		16	33	12/12	

Tabla 7: Concentraciones de todos los elementos obtenidos en muestreo secuencial del manantial N° 007 en la Fase II. Diciembre 2004. Nota: Espacios en blanco indican concentración por debajo del límite de detección.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Como resultado general de este estudio se confirma que los metales traza en acuíferos carbonatados kársticos tropicales presentan alta variabilidad y están influenciados directamente por la recarga.

Por esto los elementos traza presentes en el acuífero pueden ser empleados para identificar patrones de flujo al asociarlos a la ocurrencia de la recarga en sumideros autogénicos o alogénicos concentrados (donde el agua entre por conductos).

Se identifica al zinc como un atractivo trazador natural a ser considerado en posteriores trabajos. Este puede y debe ser evaluado en detalle, utilizando la técnica propuesta en este estudio.

Se demuestra que en una sola muestra no estarán presentes todos los elementos que caracterizan a la fuente o estos no representan las máximas concentraciones posibles. Resalta la importancia de tomar muestras integradas o secuenciales en el tiempo si se desea determinar si existe un problema de contaminación en el acuífero.

Se demuestra la gran ventaja de la técnica de TXRF para el estudio de aguas subterráneas. Aunque los metales pueden estar incorporados en matrices minerales por la formación de óxidos, unidos a ligandos orgánicos y otros pueden estar disueltos en estado iónico, es posible su análisis global sin filtración revelando la concentración de todos los átomos presentes, indistintamente de su estado. También permite, en un mismo análisis, evaluar el estado de contaminación, cambios de composición y detección de trazadores.

El análisis del espectro químico de un extenso número de elementos traza permite interpretar la procedencia de una fuente contaminante relacionando el tiempo tras un evento de lluvia. No obstante, la alta variabilidad del medio requiere que se utilicen técnicas de integración de las muestras en cortos intervalos de tiempo, o con una secuencia de muestras en un periodo no menor a 24 horas.

Se confirma que para los efectos de un estudio de trazado basado en elementos minoritarios, las concentraciones exactas de ellos son menos

importantes que su presencia y las proporciones en que se encuentran. Por esto los análisis de TXRF cualitativos resultan muy ventajosos en estudios preliminares al permitir un análisis sencillo, muy rápido y con volúmenes inferiores a 2 mL. El resultado es un estudio simple, que permite aumentar el número de muestras (muestreos secuenciales de cada manantial), sin afectar la logística del trabajo de campo.

Los bajos niveles de detección posibles con TXRF demandan el uso de equipos y técnicas de muestreo que garanticen la ausencia de trazas de los elementos que serán analizados para poder interpretar sin dudas los espectros que se obtengan. El análisis cualitativo, al permitir el uso de viales desechables de menos de 5 mL, no requerir la adición de estándares internos y permitir la aplicación sin preparación de la muestra al porta objeto, ofrece el mínimo de posibilidades de contaminación.

Elementos traza naturales pueden ser empleados efectiva y ventajosamente como trazadores en acuíferos kársticos para el análisis del movimiento de contaminantes y la evaluación de la afectación del medio por actividades antropogénicas.

El uso de trazadores artificiales de inyección puntual se ve limitado por la posibilidad de obtener muestras en un mismo momento en todos los manantiales. La variabilidad del medio y la posibilidad de que se alteren los valores previstos de caudal dificultan el uso de elementos artificiales, más aún si su concentración se ve limitada por su toxicidad. La información disponible de los efectos de elementos trazadores en un medio acuático nunca será suficiente, pues por lo general se desconocen los efectos reales sobre el ecosistema que se está estudiando.

Por los motivos expuestos se recomienda evaluar los elementos propios del medio para proceder a plantear las hipótesis iniciales de la red de flujo subterránea y dejar los elementos artificiales en caso de que se requiera confirmación mediante otro método. Dentro de estos elementos parece conveniente el uso del Zn que puede ser agregado en forma puntual (alguna

sal), o preferiblemente sumergiendo en el agua del sumidero pequeñas piezas metálicas que lo contengan. De este modo su lavado constante podría producir un incremento de concentración capaz de ser detectado en las muestras de sus respectivas descargas.

Entre las posibles causas de la no detección del los trazadores artificiales según lo previsto, está el cambio en los caudales de los sumideros. En el sumidero N° 009 se midió 0.03 L/s en el 2002, valor con que se estiman las concentraciones iniciales de trazadores; En el 2004, se registra al momento de inyectar los trazadores 0.06 L/s y media hora después de la inyección aumenta a 0.2 L/s por precipitaciones en el exterior, aumentando el factor de dilución inicial (tabla 5) en más de 6 veces. Esto afectó doblemente el experimento, ya que se sub-estimó la concentración inicial y aumenta el factor de dilución disminuyendo drásticamente la posibilidad de su detección.

Finalmente se recomienda para el uso de trazadores artificiales:

1. En lo posible utilizar elementos naturales presentes en el agua del acuífero evaluado, comparando las características de entradas y salidas del sistema.
2. De requerir un elemento artificial, tratar de añadir en el sumidero de interés las concentraciones de un elemento natural presente que tenga la mejor respuesta ante el equipo de detección.
3. Utilizar un método de inyección continua se desea mejorar la detección de un trazador artificial.
4. Al estimar la concentración inicial del trazador artificial, corregir en base a los caudales que se registran al momento de la inyección y contar con la capacidad de incrementar in situ su concentración inicial.

BIBLIOGRAFIA

Alberich, Brunner and Kinzelbach. 2004. Ground water modeling and environmental tracer information. Textos del simposio, conferencias, ponencias y comunicaciones. El agua y la ciudad sostenible: Hidrogeología Urbana. Junta directiva AIH-GE. Madrid, España. 342 p.

Abollino, Aceto, Malandrina, Sarzanini y Mentaste. 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. Water Research. Vol 37. pp 1619 – 1627.

American Public Health Association. 1992. Standard Methods for the examination of water and waste water. 18th Edition. APHA publishing. Washington. USA.

Balestrini A. 1998. Como se Elabora el Proyecto de Investigación: *Para los estudios formulativos o exploratorios, descriptivos, evaluativos, formulación de hipótesis, causales, experimentales y los proyectos factibles*. BL Consultores Asociados, Servicio Editorial. 2da edición. Caracas, Venezuela. 222 p.

Blaha M, Hladík J, Cuka J. 1987. Dynamic study of Karst Water. 723-725. International Atomic Energy Agency. *Isotope Techniques in Water Resources Development*, Vienna, Austria.

Bermudez J., Greaves E.D. Nemeth P., Bohus. L. 2001. Determination of Technetium by Total Reflection X-ray Fluorescence. Spectrochimica Acta B 2247-2251

Bolinaga.1985. Mecánica elemental de los fluidos. Editorial Arte (Fundación Polar - Universidad Católica Andrés Bello). Caracas. 804 p.

Boyce W, DiPrima R. 1985. Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la Frontera. Editorial Limusa, D. F, México. 744 p.

Calvet E. 1956. Química General: *Aplicada a la industria con prácticas de laboratorio.* Salvat Editores. 3era edición. Barcelona, España. 1142 p.

Custodio E, Herrera C. 2000. Utillización de la relación Cl/Br como trazador hidrogeoquímico en hidrología subterránea. Boletín Geológico y Minero. Vol 111-4: 49-68.

Ford D, William P. 1992. Karst Geomorphology and Hydrology. 2nd Edition. Chapman and Hall. London. Great Britain. 583 p.

Flury M, Papritz A. 1993. Bromide in the Natural Environment: Occurrence and Toxicity. J. Environ. Qual. 22: 747-758.

Gascoyne M. Hydrological investigations in northern Venezuela. Trans. British Cave Research Assoc. Vol 1. No. 3. pp 169-179. 1974.

Gillieson D. 1998. Caves: Processes, Development and Management. 2nd Edition. Backwell Publishers Inc. Massachussets. USA.

Graney, Eriksen. 2004. Metals in pond sediments as archives of antropogenicactivities: a study in response to health concerns. Aplied Geochemestry. N° 19: 1177 - 1188.

Harvey, Harms. 2002. Tracers in Groundwater: use of microorganisms and microspheres. Encyclopedia of Environmental Microbiology. John Wiley & sons Inc. New York. 3194-3202.

Halliday W. American Caves and Caving. (Revised Edition) New York: Harper & Row, 1982. http://pasture.ecn.purdue.edu

International Atomic Energy Agency 1983. Guidebook on nuclear techniques in hydrology. Technical Report Series No. 91 Vienna: IAEA.

Jones W. 1984. DYE tracer tests in karst areas. NSS Bulletin. Alabama, USA. No 46: 3-9

Jester, Raupach. 1987. A Survey of Non-Radioactive but Neutron Activable Groundwater Tracers. International Atomic Energy Agency. *Isotope Techniques in Water Resources Development*, Vienna, Austria, 30 March–3April, 1987. 723-725

Malcom. 1998. A Lexicon of Cave and Karst Terminology with Special Reference to Environmental Karst Hydrology. National Center for Environmental Assesment. Washington: US EPA.

Marques, Queralt, Carvalho, Bordalo. 2003. Total reflection X-ray fluorescent and anergy-dispersive X-ray fluorescent analysis of runoff water and vegetation from abandoned mining of Pd-Zn ores. Acta Spectroquímica. Parte B. Vol 58. pp 2191-2198.

Merlo, Bohus, Greaves, Bermudez, 2005. Stable isotopes for ground water tracing in tropical Karst aquifer study. Proceedings of the KARST 2005 Conference, Serbia y Montenegro 13-19 Septiembre, 2005. 930 p.

Bonacci O. 1995. Ground water behaviour in karst: example of the Ombla Spring (Croatia). Journal of Hydrology. N° 165: 113 - 134.

Fuentes. M, Gomez. J, Bohus. L, Monteverde. C, Greaves. E. 1998. *Determinación de la concentración de trazas de elementos en cuerpos* de agua característicos de Venezuela, utilizando el Análisis por Fluorescencia de Rayos-X en Reflexión Total (TXRF). (Inédito). USB, Caracas, Venezuela.

King W.1993. Manual de hidráulica. Editorial Limusa, grupo Noriega editores. D. F, México. 475 p.

Kilchman, Waber, Parriaux and Bensimon. 2004. Natural tracers in recent groundwaters from different Alpine aquifers. Hydrogeology Journal. Vol 12. N°. 6: 643-661

Labady, M. 1992. Caracterización físico - química de carbones activados. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Trabajo de grado para optar al título de Magíster Scientarum en Química.

Clarimex. El misterio del carbón activado. 2003. Mexico. www.activatedcarbon.com.mx

Sociedad Venezolana de Espeleología. 1996. Boletín de la Sociedad Venezolana de Espeleología. Caracas, Venezuela, No. 30. pp. 86-90.

Sociedad Venezolana de Espeleología. 1998. Boletín de la Sociedad Venezolana de Espeleología. Caracas, Venezuela, No. 32. pp. 80-81.

Shelton, B.; Kirkland K., Flanders W. and Morris G.K.. 2002. Profiles of Airborne Fungi in Buildings and Outdoor Environments in the United States. Appl. Enviro. Microbiol.

Smart P, Smith D. 1976. Water tracing in tropical regions, the use of fluorometric techniques in Jamaica. J. Hydrol. N° 30: 179-195.

Smart P. 1984. A Review of the toxicity of twelve fluorescent dyes used for water tracing. The NSS Bulleting. 46, 2: 21-33.

Urbani F. 1971. Carsos de Venezuela. Parte I: Serranía del Interior, oriente de Venezuela. BSVE, 3(2): 87-97, 6 figs.

United States Environmental Protection Agency & the United States Geological Survey. 1988. Application of dye-tracing techniques for determining solute-transport characteristics of ground water in karst terrains. EPA, Atlanta, USA. 103 pp.

Universidad Central de Venezuela. 1967. Desarrollo de aguas subterráneas. UCV, Caracas, Venezuela. 702 p.

United States Environmental Protection Agency. 1989. Ground Water Monitoring in Karst Terranes: *Recommended Protocols & Implicit Assumptions*. EPA, Las Vegas NV, USA. 79 pp.

Vesper, Loop, White. 2003. Contaminant transport in karst aquifers. Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers: The Virtual Scientific Journal. Online Journal, May 15, http://www.speleogenesis.info/

World Commission on Protected Areas (WCPA). 1997. Guide Lines for Cave and Karst Protection. The World Conservation Union, Cambridge, UK. 53 pp.

Worthington S. 2003. A comprehensive strategy for understanding flow in carbonate aquifer. Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers: The Virtual Scientific Journal. Online Journal, January 20, http://www.speleogenesis.info/

White W. 2002. Karst hydrology: recent developments and open questions. Engineering Geology. N° 65: 85 - 105.

Klockenkämper R. 1997. Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis. Chemical Analysis; Vol 140. Wiley-Interscience publication, New York, USA. 237 p.

ANEXOS

Anexo 1. Resultados del análisis realizado al carbón activado utilizado como elemento integrador.

Análisis realizados por el Laboratorio de Carbón y Residuales del Petróleo de la Sección de Procesos Químicos de la Universidad Simón Bolívar.

UNIVERSIDAD SIMON BOLIVAR
LAB. B – Sección Procesos Químicos
Lab. Carbón y Residuales de Petróleo

REPORTE DE RESULTADOS

PARA:	Ing. Gianluca Merlo	Fecha:	18/11/03
CODIGO ó PROYECTO	TSC 0203 (Tutor Prof. Laszlo Sajo. Lab. Física Nuclear)		

Descripción de la muestra y condiciones de recepción:
Se recibió 1 muestra de carbón activado comercial de la compañía Carbac, C.A.

Análisis solicitado y método de determinación:

- Area superficial específica
- Volumen total de poros
- Diámetro promedio de poros
- Distribución de tamaño de poros (se reporta en anexo)

Los análisis fueron realizados mediante adsorción de Nitrógeno a 77 K (método BET).

Código de Muestra	Area superficial específica (m^2/g)	Volumen total de poros (cc/g)	Diámetro promedio de poro (°A)
Carbón activado	649 ± 2	0,264394	16,3

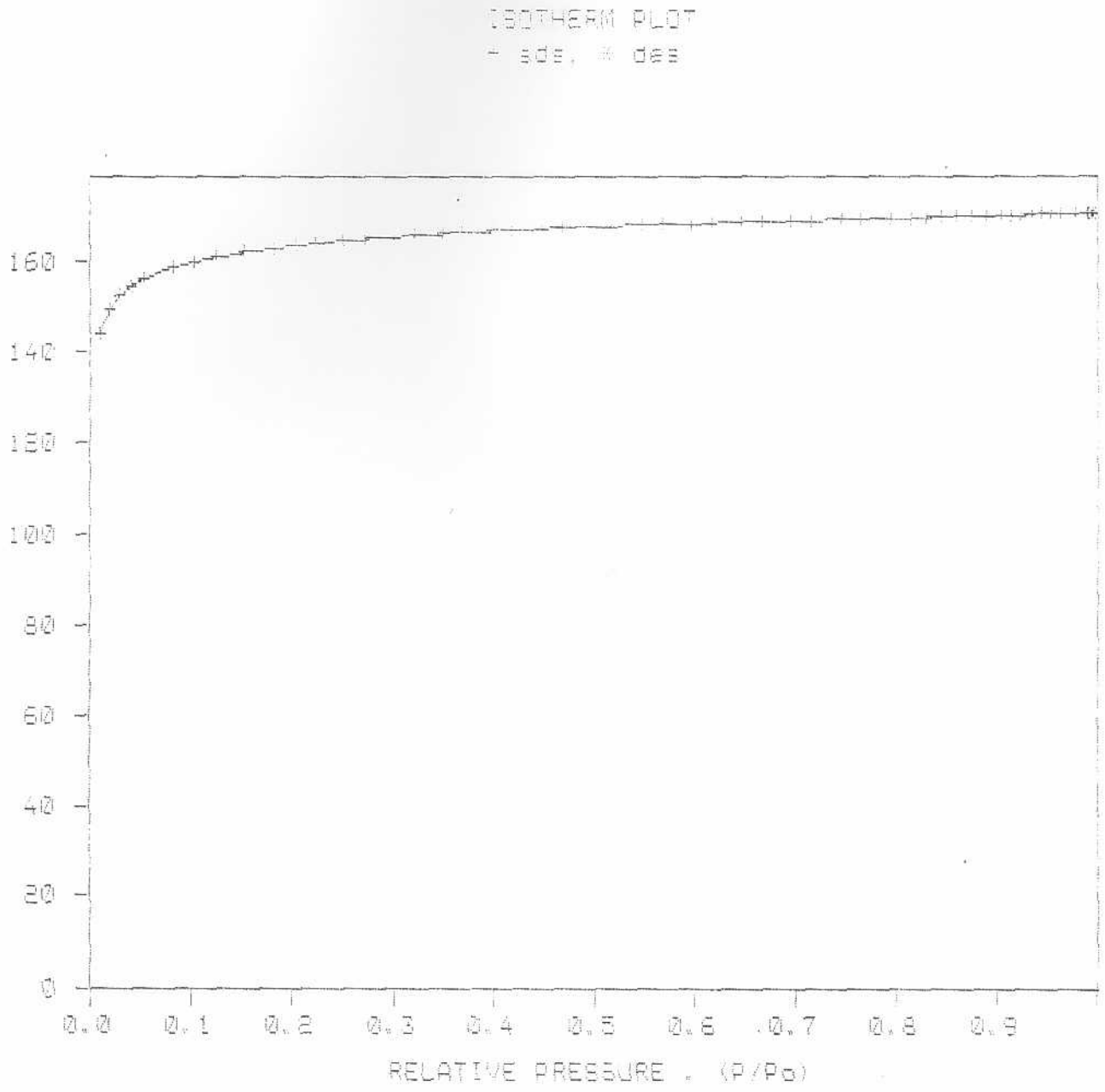
Ensayos realizado por: MSc. Clara Guerrero	Lab. Carbón y Residuales de Petróleo

UNIVERSIDAD SIMON BOLIVAR. LABORATORIO DE CARBON

SAP 2000 V2.05 PAGE 1

AMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2 /23
AMPLE ID: CARBON ACTIVADO COMERCIAL
UBMITTER:
PERATOR: M.Sc. Clara Guerrero
NIT NUMBER: I
NALYSIS GAS: Nitrogen

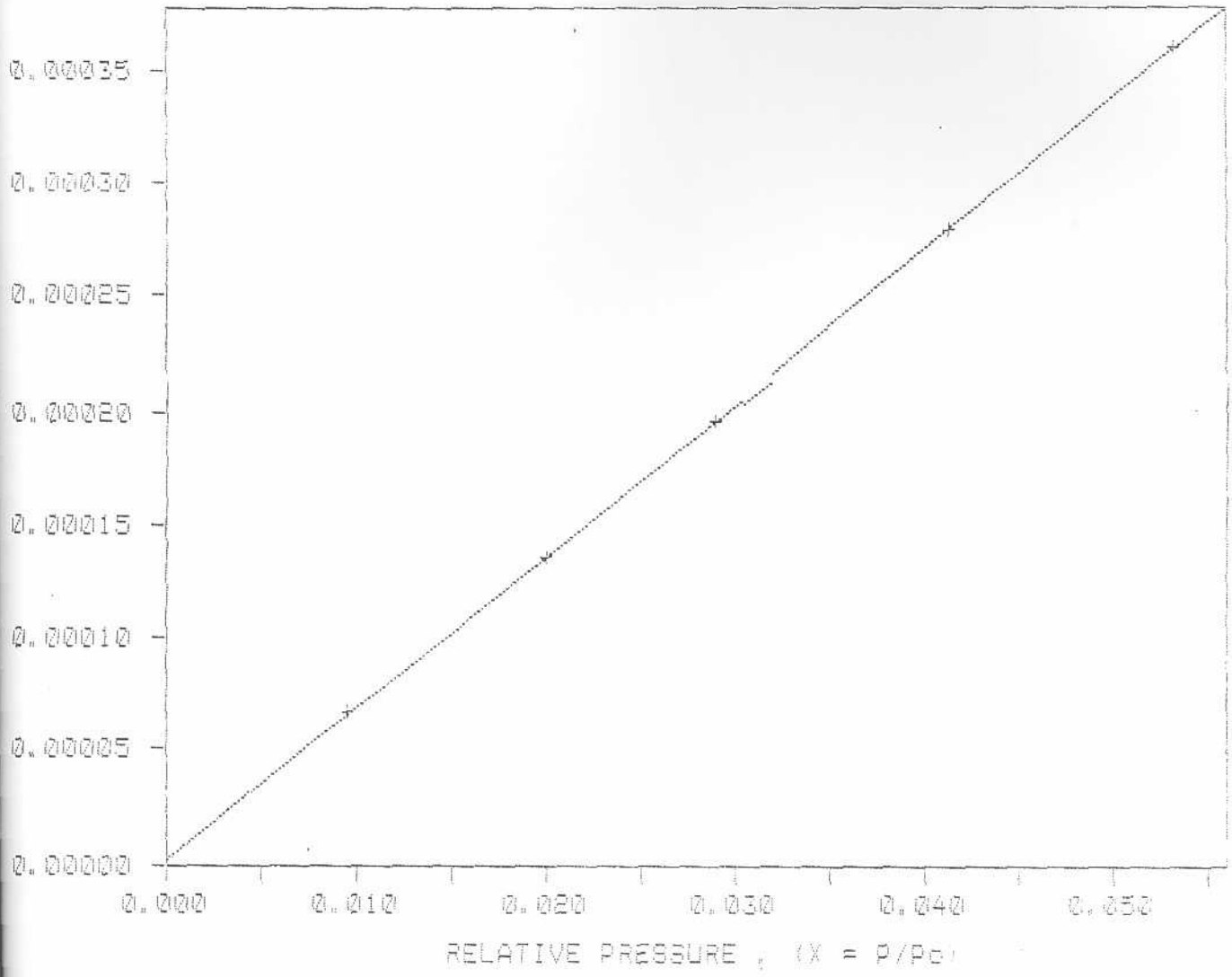
START 10:06:35 11/17/03
COMPL 17:00:45 11/17/03
REPRT 08:47:25 11/18/03
SAMPLE WT: 0.4521 g
FREE SPACE: 87.8415 cc
EQUIL INTRVL: 10 sec



AMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2 /23
AMPLE ID: CARBON ACTIVADO COMERCIAL
UBMITTER:
PERATOR: M.Sc. Clara Guerrero
NIT NUMBER: 1
NALYSIS GAS: Nitrogen

START 10:06:35 11/17/03
COMPL 17:00:45 11/17/03
REPRT 08:47:25 11/18/03
SAMPLE WT: 0.4521 g
FREE SPACE: 87.8415 cc
EQUIL INTRVL: 10 sec

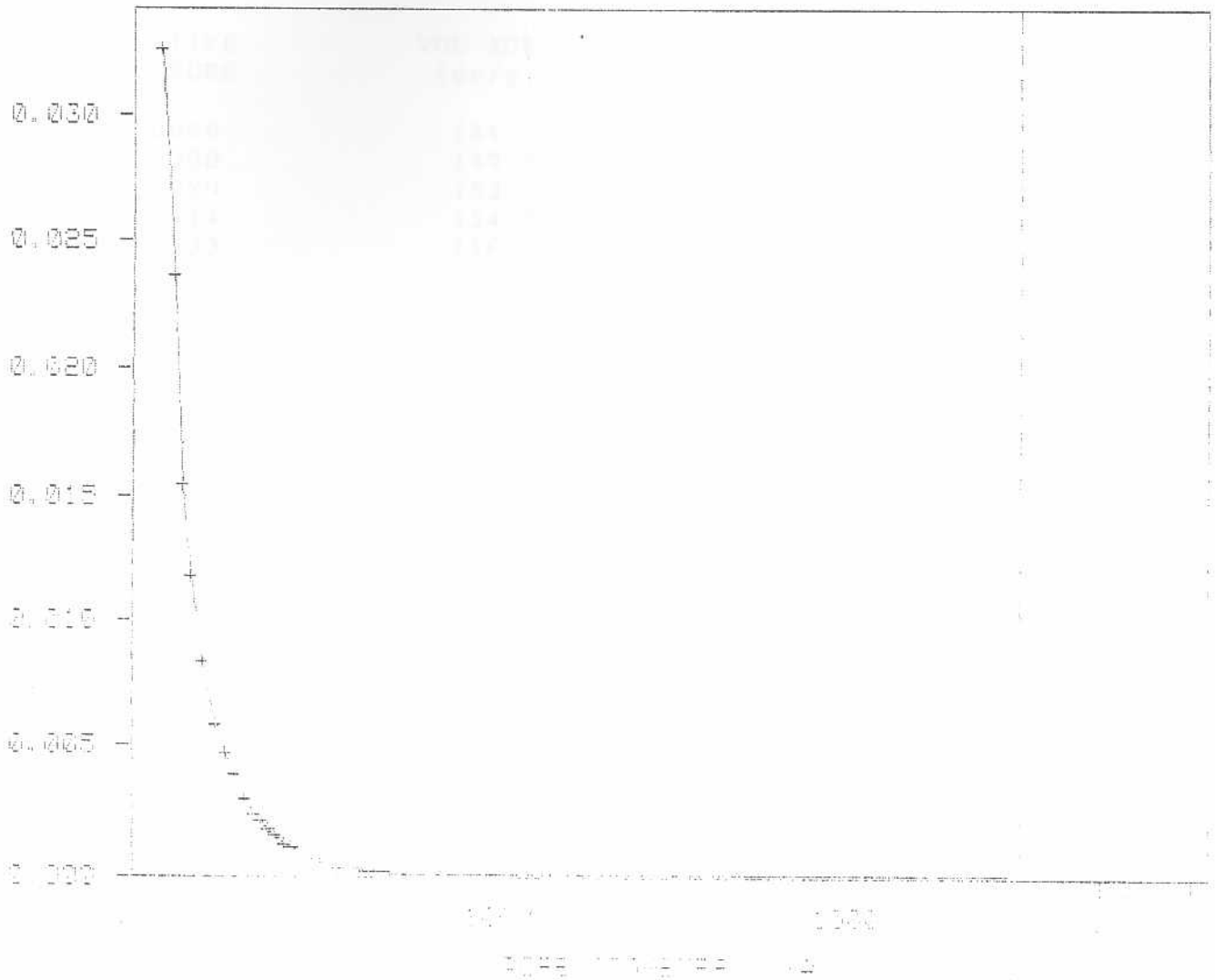
BET PLOT



MPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2 /23
MPLE ID: CARBON ACTIVADO COMERCIAL
BMITTER:
ERATOR: M.Sc. Clara Guerrero
IT NUMBER: 1
ALYSIS GAS: Nitrogen

START 10:06:35 11/17/03
COMPL 17:00:45 11/17/03
REPRT 08:47:25 11/18/03
SAMPLE WT: 0.4521 g
FREE SPACE: 87.8415 cc
EQUIL INTRVL: 10 sec

dV/dD ADSORPTION PORE VOLUME PLOT



AMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2 /23
AMPLE ID: CARBON ACTIVADO COMERCIAL
UBMITTER:
PERATOR: M.Sc. Clara Guerrero
NIT NUMBER: 1
NALYSIS GAS: Nitrogen

START 10:06:35 11/17/03
COMPL 17:00:45 11/17/03
REPRT 08:47:25 11/18/03
SAMPLE WT: 0.4521 g
FREE SPACE: 87.8415 cc
EQUIL INTRVL: 10 sec

BET SURFACE AREA REPORT

BET SURFACE AREA:	648.5901	+/-	2.2789	sq. m/g
SLOPE:	0.006710	+/-	0.000024	
Y-INTERCEPT:	0.000002	+/-	0.000001	
C:	3047.521973			
VM:	148.991608	cc/g STP		
CORRELATION COEFFICIENT:	9.99981E-01			

RELATIVE PRESSURE	VOL ADSORBED (cc/g STP)	1/ [VA(Po/P - 1)]
0.0096	144.1680	0.000067
0.0200	149.6445	0.000136
0.0289	152.3430	0.000196
0.0414	154.5966	0.000279
0.0533	156.1255	0.000361

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2 /23
SAMPLE ID: CARBON ACTIVADO COMERCIAL
SUBMITTER:
OPERATOR: M.Sc. Clara Guerrero
UNIT NUMBER: 1
ANALYSIS GAS: Nitrogen

START 10:06:35 11/17/03
COMPL 17:00:45 11/17/03
REPRT 08:47:25 11/18/03
SAMPLE WT: 0.4521 g
FREE SPACE: 87.8415 cc
EQUIL INTRVL: 10 sec

SUMMARY REPORT

AREA

BET SURFACE AREA:	648.5901	sq. m/g
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/Po 0.0533:	643.4043	sq. m/g
BJH CUMULATIVE ADSORPTION SURFACE AREA OF PORES BETWEEN 7.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	361.1981	sq. m/g

VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 3803.1028 A DIAMETER AT P/Po 0.9949:	0.264394	cc/g
BJH CUMULATIVE ADSORPTION PORE VOLUME OF PORES BETWEEN 7.0000 AND 3000.0000 A DIAMETER:	0.138528	cc/g

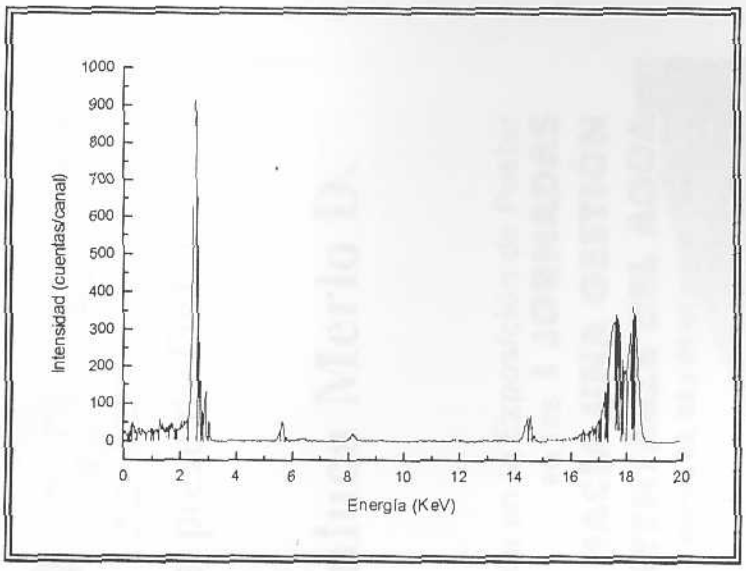
PORE SIZE

AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):	16.3058	A
BJH ADSORPTION AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A):	15.3410	A

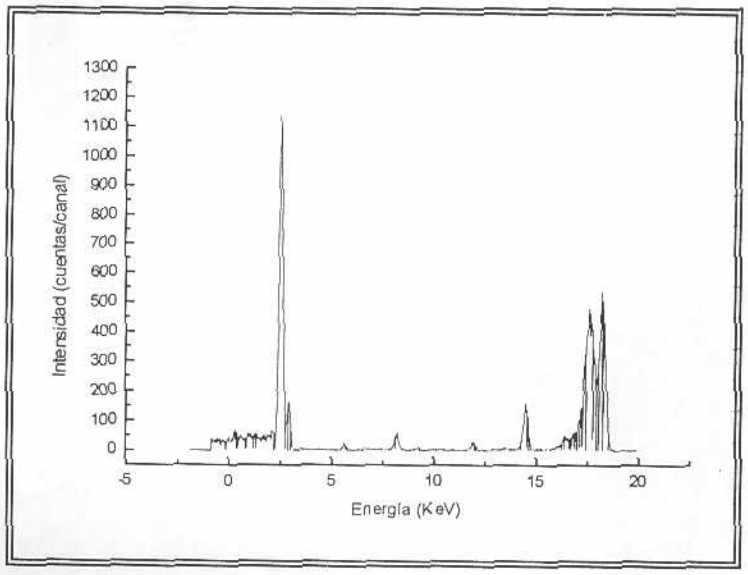
Anexo 2.

Algunos de los espectros obtenidos para las muestras de la Fase I analizadas con la técnica de TXRF se presentan de forma ilustrativa:

1. Sumidero N° 012. Intensidad (Número de cuentas x canal) vs. Energía [KeV].

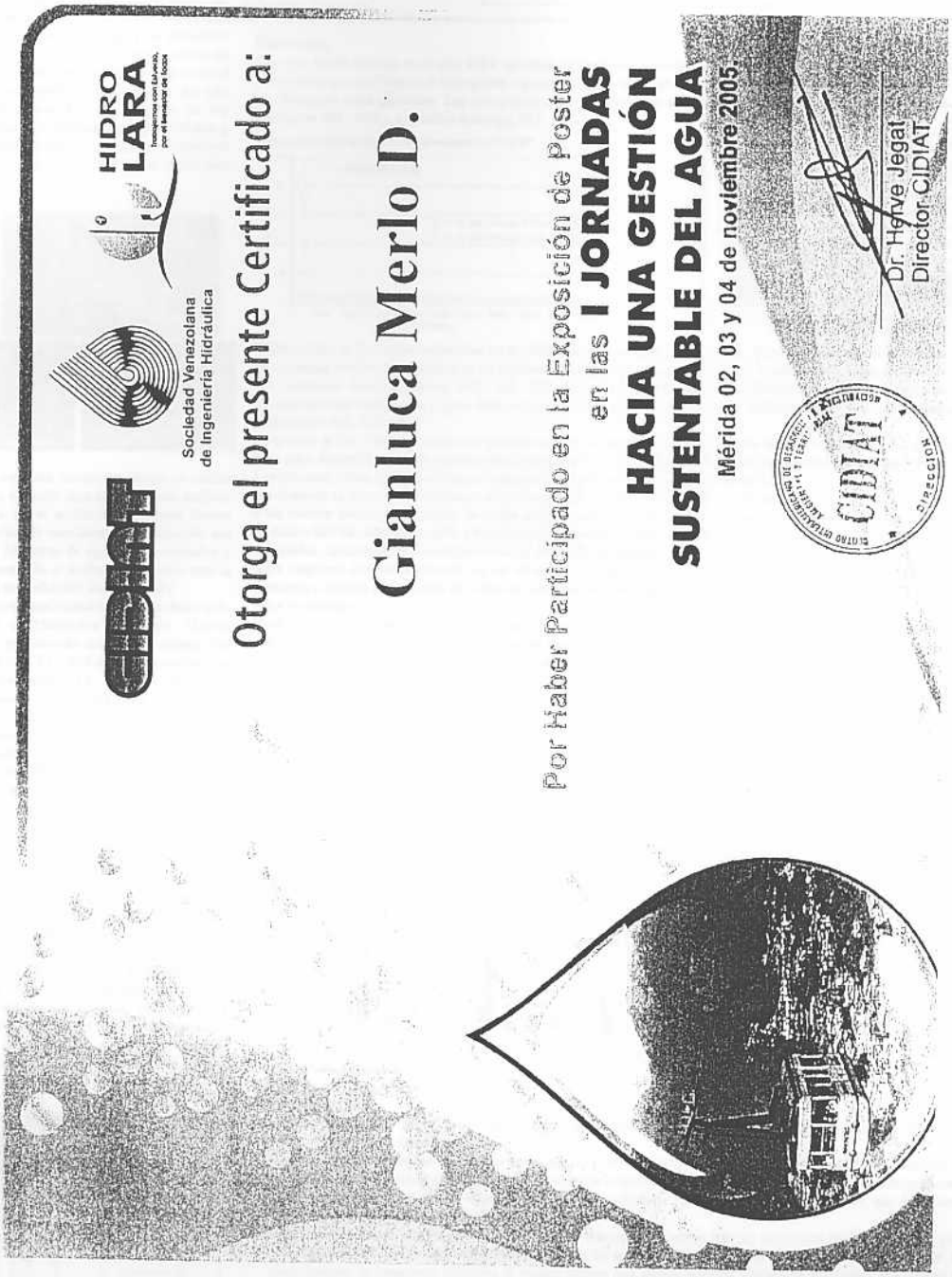


2. Sumidero N° 010. Intensidad (Número de cuentas x canal) vs. Energía [KeV].



Anexo 3.

Extracto del presente trabajo presentado en la modalidad de poster en las "I Jornadas Hacia una Gestión Sustentable del Agua". Mérida 02 al 04 de Noviembre del 2005. Cidiat - ULA.



DETECCIÓN DE ELEMENTOS MINORITARIOS COMO TÉCNICA DE TRAZADORES EN ACUÍFEROS KÁRSTICOS TROPICALES

Gianluca Merlo[1,2], Eduardo D. Greaves[1,3], Laszlo Sajo-Bohus[1] y Judilka Bermudez[1]

[1]Universidad Simón Bolívar, Apdo 1080A, Caracas, Venezuela, e-mail: sajobohus@yahoo.com

[2]Universidad Católica Andrés Bello, Apdo 20332 Caracas, Venezuela, e-mail: gmerlo@ifxnw.com.ve

[3]ISAS-Institute for Analytical Sciences, Bunsen-Kirchhoff-Strasse 11, D-44139 Dortmund, Germany

Introducción.

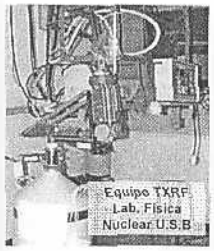
Existe muy poca información en la literatura especializada sobre los mecanismos de transporte y cambios hidrogeoquímicos en acuíferos kársticos tropicales. Las aguas subterráneas en acuíferos carbonatados tienen muy bajo contenido de elementos traza, por sus cortos periodos de residencia y la pocas impurezas presentes en la matriz de roca caliza. Los reservorios kársticos en Venezuela no han sido aún estudiados hidrogeólogicamente, aunque surten de agua a numerosas poblaciones e industrias.

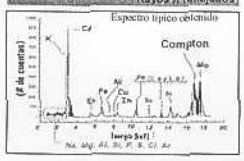
Un bosque nublado cubre esta meseta calcárea al sur del estado Falcón (con precipitaciones de 1400 mm/año) desarrollando múltiples acuíferos, siendo el agua que surge de sus manantiales es la único suministro disponible. Es importante determinar los patrones de flujo para identificar las áreas de recarga vulnerables, así como procesos de contaminación en desarrollo. El uso de trazadores naturales ha probado ser de gran utilidad para ambos objetivos al lidiar con escalas geológicas regionales. En este trabajo se investiga el potencial de utilizar las coincidencias en los espectros químicos de elementos (traza) minoritarios, entre manantiales y sumideros como indicadores de patrones de flujo. La hipótesis preliminar de conexión subterránea es validada con el uso de trazadores artificiales (Bromuro y Fluoresceína).

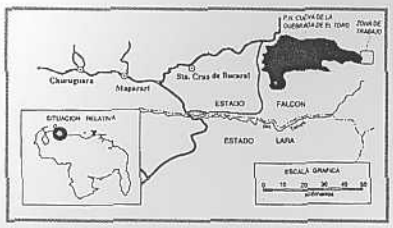
Trabajo de campo. La primera parte del trabajo de campo se realizó en Diciembre del 2002. Se escoge la estación seca para permitir analizar los elementos del agua almacenada en el acuífero. 28 cuevas fueron exploradas para identificar la ubicación de sumideros, determinando sus caudales por métodos volumétricos. Muestras de agua fueron tomadas y acidificadas para trasladarlas al laboratorio y realizar el análisis con la técnica de Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total (TXRF).

Igualmente se determinan los parámetros tradicionales de calidad de agua. El trabajo final se lleva a cabo en Diciembre del 2004. Lluvias inesperadas alteran las condiciones provocando una fuerte recarga del acuífero. Por esto en los manantiales 012, 013, 014 del primer trabajo, no es posible obtener muestras representativas. La elevación del nivel freático produce la aparición de nuevos manantiales (004, 008 y 011) siendo esta probablemente surgencias de flujo alto que regulan un nuevo nivel de la mesa de agua. Como muestra el hidrograma de 007 estos nuevos manantiales regulan el caudal de cotas inferiores. NaBr y Fluoresceína son añadidas en el sumidero 010 como trazadores artificiales y un monitoreo continuo se desarrolló por tres días en el manantial 007.

Análisis de laboratorio. En el equipo de TXRF, la radiación fluorescente de la muestra fue medida con un detector de Si(Li). El sistema permitía una buena resolución para la detección de las líneas $K_{\alpha,\beta}$ de: Br, Se, As, Ge, Ga, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc, Ca and K; y las $L_{\alpha,\beta}$ de Cd, Hg y Pb. Elementos de menor número atómico de interés para estudios hidrogeológicos como Cl, Al, Mg, Na and F no pueden ser detectados por la baja energía de los rayos X. Una alícuota de 10 µl de cada muestra era depositada en porta-objetos de SiO_2 (reflectores) y secada al vacío. Las muestras colectadas en el 2002 se analizaron utilizando el Ca como elemento de referencia. En el 2004 se aplica la técnica del Standard Interno utilizando (Se) para la obtención de análisis cuantitativos.





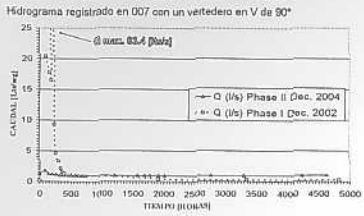


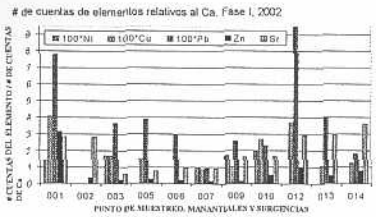
Área de estudio.

El área de estudio seleccionada representa una porción de la meseta del Cerro los Caracoles, adyacente al parque nacional Cueva de la Quebrada del Toro. El espesor de la formación calcárea del Mioceno se estima entre 400 y 600 m, con altitudes entre 800 y 1100 m.s.n.m. Numerosas cuevas inexploradas dominan su morfología constituyendo la forma más directa de entrada de agua al sistema subterráneo, con un mínimo de intervención antropogénica. Las muestras de agua fueron tomadas en diez **manantiales (001 a 008 y 013, 014)** en la base de la meseta, así como en cuatro **sumideros (090, 010, 011, 012)** en el interior de tres de las 28 cuevas exploradas.

Discusión.

Tras una fuerte recarga en el año 2004, aparecen manantiales a niveles mas altos que los registrados en el 2002. Estos regulan un nuevo nivel que uniformiza el hidrograma registrado en el manantial 007 en el 2004. Se mantiene igualmente una alta variabilidad de los elementos traza presentes. Las semejanzas entre los espectros químicos (proporciones de los elementos) son patentes entre los sumideros 009 - 010 y su posible descarga, 007.



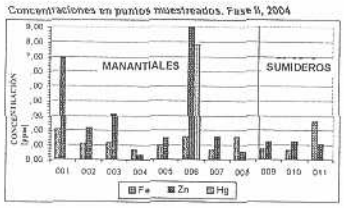


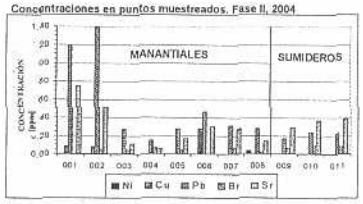
Valores altos de Zn fueron registrados en el 2004, siendo esto asociado al uso de láminas corrugadas de zinc como material de tejado en viviendas rurales. Esto resultó en un excelente trazador natural que pudiese ser empleado en posteriores estudios. Se pudo sugerir una conexión hidráulica entre 005, 007, 008, 009, 010 basado en las similitudes de algunos elementos encontrados con concentraciones inferiores a 2 ppm. Con estos datos era posible inferir que los sumideros 009, 010 y 011, podían descargar en los manantiales 005, 007 y 008.

Al evaluar el Ca y Sr se encontraron concentraciones bastante uniformes en todas las muestras. El Ca fue utilizado como elemento base para desarrollar análisis preliminares comparando las relaciones de área de los elementos en el espectro obtenido con TXRF. Las menores y más uniformes concentraciones de Sr pueden ser una mejor alternativa.

No obstante se obtuvo un incremento en las concentraciones de Br (más de 0.176 ppm) tras la inyección del trazador, su proximidad a los niveles medios ambientales de 0.084 ppm no permiten concluir su detección. Con seguridad el incremento del caudal en el sumidero 010 (de 0.03 l/s en 2002 a 0.06 l/s a 2004 donde el trazador NaBr fue inyectado) altero los valores de dilución previamente calculados. Igualmente la fluoresceína no fue detectada en ninguno de los 11 detectores de carbón activo. El Zn suministró una muy clara respuesta con un incremento de 14 veces los valores de referencia registrados. Al vincular el origen antropogénico de este elemento y tiempo de aparición del pico tras una precipitación específica, permite estimar tiempos de tránsito y origen de la recarga (área de recarga).

En el monitoreo en continuo de 007 se observó la alta variabilidad de los metales pesados presentes. Elementos como el plomo (con valores superiores a la norma) solo se aprecian bajo ciertas condiciones, aparentemente relacionados a procesos de intercambio aún por definir. Altas concentraciones de Hg son detectadas en el manantial 006.





Conclusiones.

La alta variabilidad de las surgencias (manantiales) kársticos requieren del desarrollo de estudios secuenciales para lograr la caracterización de la fuente.

Los elementos minoritarios pueden ser ventajosamente utilizados como trazadores para el análisis de acuíferos kársticos tropicales. Más aún es posible aplicar de esta técnica para analizar el comportamiento de otros cuerpos de agua subterráneos o superficiales.

Se demuestra la utilidad de usar elementos existentes en el medio sobre los trazadores artificiales, que dependen de las condiciones del medio y factores de dilución difíciles de estimar.

Las concentraciones exactas de los elementos son menos importantes que las relaciones de los elementos presentes en estudios preliminares de sistemas complejos. Esto representa un significativo beneficio al emplear la técnica de TXRF, haciendo posible la identificación de trazadores naturales al mismo tiempo que puede registrar elementos artificiales que deseen ser agregados. Este estudio es muy poderoso, económico, rápido y simple, requiriendo de volúmenes que no exceden 2 ml de muestra.