



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
INSTITUTO DE GEOLOGÍA**

## **“ANÁLISIS ISOTÓPICO DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS EN LA CUENCA DE MÉXICO”**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
(AGUAS SUBTERRÁNEAS)**

**PRESENTA:**

**JORGE ALEJANDRO MONTIEL MONA**

**TUTOR PRINCIPAL:**

**DR. ÓSCAR A. ESCOLERO FUENTES**

**Instituto de Geología**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:**

**DRA. LAURA E. BERAMENDI OROSCO**

**Instituto de Geología**

**DR. PRIYADARSI DEBAJYOTI ROY**

**Instituto de Geología**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## ÍNDICE

-	<a href="#">DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS.....</a>	<a href="#">i</a>
-	<a href="#">RESUMEN.....</a>	<a href="#">ii</a>
1.	<a href="#">INTRODUCCIÓN.....</a>	<a href="#">1</a>
1.1.	<a href="#">PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....</a>	<a href="#">2</a>
1.2.	<a href="#">HIPÓTESIS.....</a>	<a href="#">6</a>
1.3.	<a href="#">OBJETIVOS.....</a>	<a href="#">7</a>
2.	<a href="#">ZONA DE ESTUDIO, SU CONTEXTO GEOLÓGICO E HIDROGEOLOGÍCO.....</a>	<a href="#">8</a>
2.1	<a href="#">GEOLOGÍA DE LA CUENCA DE MÉXICO.....</a>	<a href="#">8</a>
2.2	<a href="#">HIDROGEOLOGÍA DE LA CUENCA DE MÉXICO.....</a>	<a href="#">16</a>
2.3	<a href="#">ALCALDÍA DE IZTAPALAPA.....</a>	<a href="#">18</a>
3.	<a href="#">MARCO TEÓRICO.....</a>	<a href="#">23</a>
3.1	<a href="#">ISÓTOPOS .....</a>	<a href="#">23</a>
3.2	<a href="#">DECAIMIENTO RADIOACTIVO.....</a>	<a href="#">24</a>
3.3	<a href="#">ORIGEN DEL <sup>14</sup>C.....</a>	<a href="#">25</a>
3.4	<a href="#">PRINCIPIOS DE LA DATACIÓN CON <sup>14</sup>C EN LA NATURALEZA.....</a>	<a href="#">26</a>
3.5	<a href="#">MEDICIÓN DE <sup>14</sup>C.....</a>	<a href="#">27</a>
3.6	<a href="#">CÓMO REPORTAR EDADES DE <sup>14</sup>C.....</a>	<a href="#">29</a>
3.7	<a href="#"><sup>14</sup>C EN AGUA SUBTERRÁNEA.....</a>	<a href="#">36</a>
3.8	<a href="#">EVOLUCIÓN ISOTÓPICA DEL CARBONO EN EL AGUA SUBTERRÁNEA.....</a>	<a href="#">38</a>
3.8.1	<a href="#">DISOLUCIÓN DEL CO<sub>2(g)</sub> CON EL AGUA EN INFILTRACIÓN.....</a>	<a href="#">40</a>
3.8.2	<a href="#">PRODUCCIÓN DE BICARBONATO (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) POR LA INTERACCIÓN AGUA-ROCA EN LA ZONA NO SATURADA.....</a>	<a href="#">40</a>
3.8.3	<a href="#">EL FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO DEL C EN CONDICIONES DE “SISTEMA ABIERTO” PRODUCIDO POR LA INTERACCIÓN DEL CO<sub>2(g)</sub> Y EL AGUA.....</a>	<a href="#">41</a>
3.8.4	<a href="#">EL FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO DEL C EN CONDICIONES DE “SISTEMA CERRADO” PRODUCIDO POR LA INTERACCIÓN DEL AGUA-ROCA EN EL ACUÍFERO.....</a>	<a href="#">42</a>
3.9	<a href="#">MODELOS DE CORRECCIÓN PARA UNA SOLA MUESTRA.....</a>	<a href="#">43</a>
3.9.1	<a href="#">MODELOS EMPÍRICOS.....</a>	<a href="#">44</a>
3.9.2	<a href="#">MODELOS DE MEZCLAS SIMPLES.....</a>	<a href="#">45</a>
3.9.3	<a href="#">MODELOS DE MEZCLA SIMPLE ACOMPAÑADOS DE INTERCAMBIO DE C.....</a>	<a href="#">49</a>
3.10	<a href="#">MODELO ESTADÍSTICO PARA VARIAS MUESTRAS DE UN MISMO ACUÍFERO.....</a>	<a href="#">56</a>
3.11	<a href="#">MODELOS GEOQUÍMICOS DE BALANCE DE MASAS.....</a>	<a href="#">59</a>
3.11.1	<a href="#">MODELO GEOQUÍMICO DE COETSIERS &amp; WALRAEVENS.....</a>	<a href="#">60</a>
4.	<a href="#">METODOLOGÍA.....</a>	<a href="#">66</a>
4.1.	<a href="#">TOMA DE MUESTRAS DE <sup>14</sup>C EN AGUAS SUBTERRÁNEAS.....</a>	<a href="#">66</a>
4.2.	<a href="#">PRECIPITADO Y FILTRADO DE LA MUESTRA.....</a>	<a href="#">69</a>
4.3.	<a href="#">LÍNEA DE BENCENO.....</a>	<a href="#">74</a>
4.4.	<a href="#">CONTEO POR CENTELLEO LÍQUIDO (LSC) .....</a>	<a href="#">77</a>
4.5.	<a href="#">HIDROGEOQUÍMICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA MUESTREADA.....</a>	<a href="#">77</a>
4.6.	<a href="#">USO DE LOS MODELOS DE CORRECCIÓN.....</a>	<a href="#">83</a>
5.	<a href="#">RESULTADOS.....</a>	<a href="#">85</a>
6.	<a href="#">DISCUSIÓN.....</a>	<a href="#">88</a>
7.	<a href="#">CONCLUSIONES.....</a>	<a href="#">98</a>
-	<a href="#">CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....</a>	<a href="#">101</a>

## **DEDICATORIA**

Este trabajo está dedicado a Liliana Rivapalacio, por haberme apoyado incondicionalmente desde su inicio hasta su conclusión, también a todas aquellas personas u organizaciones que hacen esfuerzos por mejorar las condiciones de la administración pública de los recursos hídricos en comunidades rurales y urbanas con la intención de crear una infraestructura socioambiental sustentable para esta generación y las posteriores.

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a mi comité académico por sus constantes revisiones y recomendaciones, integrado por: mi tutor, el Dr. Oscar A. Escolero Fuentes, la Dra. Laura E. Beramendi Orosco y el Dr. Priyadarsi Devajyoti Roy. Al personal del Sistema de Aguas de la Ciudad de México (SACMEX) y del spa medicinal “El Peñón de los Baños”, por su colaboración y sus atenciones durante la toma de muestras de agua subterránea. Al Mtro. Francisco Otero, del Laboratorio de Isótopos estables del Instituto de Geología, por realizar los análisis de  $\delta^{13}\text{C}$ , y a la Mtra. Galia González Hernández, del Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR) de la UNAM, por su constante asesoría y tutela durante el tratamiento y el análisis del  $^{14}\text{C}$  de nuestras muestras, así como por sus charlas y recomendaciones. Al Dr. Juan Enrique Fornoni Agnelli del Instituto de Ecología, y al Dr. Juan Pérez Quezadas del Instituto de Geología, por sus recomendaciones y comentarios afines a este trabajo, así como por su apoyo y por compartirme su conocimiento más allá de las aulas. A todo el personal administrativo del Instituto de Geología y de la Unidad de Posgrado, que muy atentamente me apoyaron con todos los procesos burocráticos implicados con la maestría. A mis colegas estudiantes y a todos mis profesores, gracias por compartir sus conocimientos.

De manera especial, quiero agradecer a quienes económicamente apoyaron el financiamiento que implica la maestría y este proyecto de investigación:

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por su programa de apoyo a estudiantes de posgrado como becario con número de CVU 843565.
- Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, por su apoyo al proyecto IN106718 – “Caracterización de los sistemas de flujo del agua subterránea para apoyar la sostenibilidad de la zona metropolitana de la Ciudad de México”.

## RESUMEN

Desde que se fundaron sus primeros asentamientos para convertirlos en terreno firme y permitir el desarrollo urbano, se ha hecho todo lo posible por alterar el ahora casi extinto sistema de ríos, manantiales y lagos de la Cuenca de México (hidrogeológicamente conocida como sistema de flujo regional Anáhuac; Escolero-Fuentes, 2018b). Esto ha generado históricos problemas de inundación que han empeorado con el caótico crecimiento urbano moderno, el cual ha exigido una alta demanda de los recursos hídricos, ha convertido los antiguos ríos en canales para la red de drenaje público, y ha obligado a la sobreexplotación del agua subterránea y a la construcción de grandes obras de ingeniería hidráulica que trasvasan agua desde cuencas aledañas para satisfacer la demanda de la actual Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). A pesar de estos esfuerzos, que han sido insuficientes y en algunos casos inútiles, existen graves problemas de desabasto, distribución y calidad del agua dentro de la ZMCM que, junto a la subsidencia del terreno producida por el bombeo intensivo del agua subterránea y a las condiciones sísmicas del lugar, han hecho de la ZMCM un lugar demasiado vulnerable ante una crisis hídrica.

Con la intención de mejorar la interpretación del flujo del agua subterránea, en este trabajo se realizó un análisis isotópico del C ( $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ ) en el agua extraída de algunos pozos para determinar la influencia de diferentes fuentes de carbonatos, establecer sus edades representativas y mejorar la comprensión de sus procesos de recarga. La zona de estudio se limitó a la alcaldía de Iztapalapa, la más densamente poblada dentro de la ZMCM (~2 M de hab. en 116 km<sup>2</sup>) y reconocida por sus graves problemas de calidad, distribución y escasez de agua, así como de subsidencia del terreno. En este lugar se muestrearon y midieron los parámetros fisicoquímicos de doce pozos pertenecientes a la red de administración pública del SACMEX (Sistema de Aguas de la Ciudad de México). También se hizo lo mismo con un antiguo manantial termal (ahora pozo) cerca del aeropuerto internacional de la ZMCM, en donde se nos permitió probar la metodología del precipitado de los Carbonatos Inorgánicos Disueltos (CID) y, junto al LUR (Laboratorio Universitario de Radiocarbono) de la UNAM, establecer un protocolo para su tratamiento y para el análisis de su radioactividad de  $^{14}\text{C}$  por el método de Conteo por Centelleo Líquido (LSC, por sus siglas en inglés).

Para respaldar los resultados obtenidos de los análisis de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ , y reconocer las posibles fuentes de carbonatos que afectan las aguas subterráneas de la cuenca de México, así como sus trayectorias de flujo y sus edades representativas, se presenta una recopilación de las características geológicas e hidrogeoquímicas de la cuenca de México y de la alcaldía de Iztapalapa. También se tratan los fundamentos teóricos sobre los isótopos de C y su participación en el ciclo hidrogeológico, así como del decaimiento radioactivo de  $^{14}\text{C}$  y de la influencia de los distintos reservorios de C en su fraccionamiento isotópico.

Debido a sus diferentes fuentes y a los complejos procesos geoquímicos que puede sufrir el C durante su ciclo hidrogeológico, su datación por  $^{14}\text{C}$  es considerada una de las aplicaciones más complicadas y dudosas. Por esta razón, se han analizado los isótopos estables de una roca caliza extraída de una profundidad de 1955-1957 m ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 3.68 \text{ ‰}$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -4.74 \text{ ‰}$ ), y también se ha realizado una recopilación de distintos métodos de corrección creados para diferentes condiciones hidrogeológicas, los cuales son aplicados en los resultados de nuestra zona de estudio.

El agua del pozo del Peñón de los Baños resultó ser la más antigua ( $^{14}\text{C} = 3.68 \text{ pmC}$ ), con una edad convencional de 27,310 años B.P. y un valor enriquecido de  $\delta^{13}\text{C} = -5.73 \text{ ‰}$ . Esta información, junto

a sus parámetros fisicoquímicos, nos permiten asociar estas aguas con un flujo regional profundo influenciado por la disolución de rocas calizas que, posiblemente, alcanza niveles someros a través de las fracturas que caracterizan a la región. Además, su bajo pH (5.98) y su alta concentración de [CID] (29.06 mmol/L), de la cual más de la mitad es  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ , indican la presencia de una fuente de  $\text{CO}_2$  que, por sus valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ , debe tener un origen geogénico. Estas características hidrogeológicas indican que los modelos de corrección para condiciones de “sistema cerrado” (Wigley, Evans y Eichinger) serían los más apropiados para corregir la edad de esta agua. Sin embargo, aunque el modelo de Eichinger se considera el más completo, porque además del  $\text{HCO}_3^-$  toma en cuenta el  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  (el cual se asume que se origina a partir de la recarga y suele presentarse en bajas concentraciones), su aplicación en esta muestra puede ser un problema, ya que existen altas concentraciones de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  geogénico que, al ser corregido por este modelo, es considerado como  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  proveniente de la recarga, lo que resulta con una edad más joven. Por esta razón se considera más apropiado el uso del modelo de corrección de Wigley, el cual ignora el  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  y resulta con una edad de 13,590 años B.P.

Las aguas de los pozos de la alcaldía de Iztapalapa resultaron con valores de  $^{14}\text{C}$  más recientes (10 - 45 pmC), con edades convencionales de entre 6,600 y 19,070 años B.P. y una amplia variación entre sus valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (-9.5 – -0.6 ‰). Los parámetros hidrogeoquímicos de estas aguas permiten asociar sus orígenes con una fuente reciente que proviene de los sedimentos lacustres someros (Domínguez-Mariani et al., 2015), y otra fuente hidrotermal antigua proveniente del flujo regional profundo (Edmunds et al., 2002), ambas a través de fracturas e inducidas por el intenso bombeo en los pozos de extracción, lo cual también se ve reflejado en la variación de sus valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ .

A través de los resultados de  $^{14}\text{C}$  y sus edades convencionales, se pueden identificar tres principales direcciones de flujo (inician en la zona sur, este y noroeste, y convergen en el centro-norte de la alcaldía) que coinciden con las reportadas por Domínguez-Mariani et al. (2015), obtenidas con información hidrogeoquímica y piezométrica. Sin embargo, durante su muestreo se percibió turbiedad, partículas suspendidas y olor a azufre (semejante al huevo podrido) en las diferentes muestras, que, junto a su información hidrogeoquímica, evidencian una compleja evolución geoquímica donde puede ocurrir reducción de sulfatos u óxidos de hierro por la presencia de materia orgánica, contaminación antrópica moderna, intercambio iónico, disolución de  $\text{CO}_2$  geogénico, e incluso metanogénesis. Lo anterior se ve reflejado en un amplio rango de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que llegan a presentar valores muy enriquecidos, por lo que estas edades convencionales, al no considerar los procesos hidrogeoquímicos que intervienen en el C, necesitan ser corregidos por un modelo que sí los tome en cuenta para obtener resultados congruentes.

A pesar de que los resultados isotópicos de estas aguas fueron corregidos por distintos modelos, ninguno de ellos representa adecuadamente las complejas condiciones que se presentan en nuestra zona de estudio. Es decir, en este sitio no existen las condiciones ideales asumidas por estos modelos de corrección: un flujo confinado de tipo pistón en un acuífero completamente homogéneo y que aflora en una zona de recarga; sino que se recarga a través de un complejo sistema de fracturas en donde existen diversas fuentes que alteran la composición isotópica del C. Por estas razones, es importante conocer la composición isotópica de estas fuentes y crear un amplio modelo de corrección que tome en cuenta todas las posibles reacciones hidrogeoquímicas que ocurren en nuestra zona de estudio. Este modelo debe ser complementado con el estudio de otros isótopos ambientales y con la medición de nuevos análisis en diferentes profundidades de la zona no

saturada de las distintas áreas de recarga, así como en aguas próximas al nivel freático y en unidades litológicas con diferentes profundidades, además de una modelación hidrogeoquímica (e.g. NETPATH) que tome en cuenta la mezcla de diferentes fuentes y las distintas reacciones.

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la mayor fuente de agua para el consumo humano es el agua subterránea, pero debido a que se encuentra en el subsuelo, tanto su extracción como su estudio exigen un alto grado de complejidad, y aunque se ha avanzado considerablemente en esta área, entender su flujo y trayectoria continúan siendo un reto, ya que su comportamiento ha cambiado drásticamente por la actividad humana moderna. Algunas herramientas fundamentales para su comprensión han sido los registros y métodos de exploración geofísicos, así como los análisis físicos y geoquímicos de distintos acuíferos a través de pozos de perforación, los cuales son modelados computacionalmente para simular su comportamiento con determinadas condiciones de frontera.

Hoy se sabe que existen grandes reservas de agua subterránea que están siendo intensamente explotadas (y algunas otras contaminadas) por la creciente demanda moderna, también es conocido que sus tiempos de recarga dentro del ciclo hidrogeológico son tan lentos que pueden tomar cientos de miles años, por lo que su sobreexplotación puede producir graves efectos secundarios, como subsidencia del terreno, drásticos cambios de flujo, aridez o contaminación. Además, las exigencias de la sociedad moderna, junto al cambio climático, han tenido un considerable grado de impacto en la calidad y en la cantidad del agua en el subsuelo, por lo que es muy importante que los hidrogeólogos cuenten con información sobre el tiempo de flujo del agua subterránea, tanto a escalas temporales cortas (días, meses, años) como largas (miles de años; Kalin, 2000).

Para contrarrestar los efectos negativos de la sobreexplotación se han propuesto distintos métodos de remediación, como por ejemplo la recarga artificial de acuíferos (Bouwer, 2002; Dillon, 2005; Dillon et al., 2009; Escolero-Fuentes et al., 2017; Gale, 2005), la cual puede tomar una ventaja temporal en la recarga de agua subterránea que naturalmente podría tomar miles de años. Sin embargo, para que los distintos métodos de remediación puedan ser aplicados de manera óptima y efectiva, es muy importante entender el comportamiento temporal del flujo y de la recarga del agua subterránea, así como su calidad, su capacidad de reserva y su vulnerabilidad a través de monitoreos constantes.

Los isótopos ambientales son una herramienta moderna de gran ayuda para comprender estos procesos, ya que, al complementarse con la geología y la geoquímica del sistema hidrogeológico, permiten descifrar el comportamiento subterráneo del agua. Durante el ciclo hidrogeológico, los isótopos de naturaleza estable que se encuentran en el agua (e.g.  $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) van adoptando una firma particular influenciada por el medio, la cual nos permite trazar su trayectoria de origen, mientras que los isótopos de naturaleza radioactiva (e.g.  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ) son capaces de medir el tiempo de flujo del agua subterránea. Además, con los isótopos es posible determinar la calidad del agua, su evolución geoquímica, procesos de recarga, interacción roca-agua, fuentes de salinidad y procesos de contaminación (Clark & Fitz, 1997).

Una potencial herramienta moderna que utiliza isótopos estables y radioactivos es el estudio de los isótopos del carbono (C), elemento presente en todas las esferas del planeta. Su isótopo radioactivo ( $^{14}\text{C}$ ) es una gran herramienta de datación (Libby et al., 1949) que nos permite determinar el tiempo de residencia del agua subterránea en escala de miles de años (~40,000), mientras que sus isótopos estables ( $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ ) nos permiten conocer tanto la evolución como las posibles fuentes y trayectorias de los carbonatos que participan en el ciclo hidrogeológico del agua (Kalin, 2000). Este método ha sido ampliamente aceptado para usarse en el agua debido a su fuerte vínculo con el ciclo



hidrogeológico, además de que ya ha sido aplicado en diversas investigaciones alrededor del mundo y sometido a diferentes tipos de correcciones para evitar errores producidos por las diferentes fuentes que pueden alterar el contenido de C en el agua del subsuelo (Han & Plummer, 2016).

Las investigaciones de los isótopos en la hidrogeología se han ampliado considerablemente con el desarrollo nuevas tecnologías, las cuales tienen la capacidad de medir relaciones isotópicas con alto grado de precisión y exactitud. Para el caso de  $^{14}\text{C}$  los métodos más efectivos han sido la luminiscencia óptica y la espectrometría de masas con aceleradores, los cuales han permitido obtener resultados que encajan con resultados obtenidos por otros métodos de datación isotópica y con las evidencias de registros paleoclimáticos (Walker, 2005).

A pesar de sus altos costos económicos, con la calidad de los resultados de los análisis isotópicos modernos se puede mejorar la interpretación del comportamiento del agua en el subsuelo, de tal forma que con  $^{14}\text{C}$  se pueden establecer cronologías de entre 0 y 40 mil años dentro de sistemas hidrogeológicos, permitiendo determinar sus tasas de recargas antiguas y modernas, así como reconocer paleo-aguas que no son renovables, extraer información paleoclimática, calibrar modelos de flujo subterráneo y conocer la disponibilidad del recurso hídrico para que pueda ser manejado sustentablemente dentro de las crecientes concentraciones urbanas (Plummer & Glynn, 2013). Por esta razón es muy importante perfeccionar de manera continua la interpretación de la información hidrogeológica, geoquímica e isotópica, para poder tener una mejor comprensión del comportamiento espacial y temporal del agua subterránea.

### **1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y ANTECEDENTES HISTÓRICOS**

Durante este proyecto de investigación se trabajará en la alcaldía de Iztapalapa, ubicada al oriente de la Ciudad de México, la cual a su vez se encuentra dentro de la cuenca de México que compone el sistema de flujo regional Anáhuac, el principal sistema hidrogeológico que abastece a la capital del país y su área conurbada (Escolero-Fuentes, 2018b). Esta es una zona que ha experimentado un acelerado y desordenado crecimiento durante las últimas décadas, volviéndola la zona más densamente poblada dentro de una de las concentraciones urbanas más grandes de América (INEGI, 2019). Diversos factores, como su alta densidad demográfica, sus particulares condiciones geológicas e históricas, un mal entendimiento de su medio hidrogeológico y una mala implementación de políticas públicas la han llevado a que hoy en día se enfrente a diferentes problemas hídricos, como inundaciones, subsidencia del terreno, contaminación de ríos, manantiales y mantos acuíferos, así como a críticos desabastos de agua potable en diversos sectores de la población. Para poder entender cómo estos problemas han alcanzado un punto crítico y para aportar una solución a estos retos, es importante conocer la historia y la evolución del sitio.

Hoy en día solo quedan los restos de lo que fuera un gran sistema de antiguos lagos (Fig. 6), de los cuales el lago de México, de Texcoco, de Zumpango, de Xochimilco y de Chalco eran los principales. Sin embargo, antes de su ocupación, alcanzaban a cubrir una extensión de 2,000 km<sup>2</sup>, lo que dejaba poco espacio para los asentamientos en tierra firme (Bribiesca-Castrejón, 1960). Aunque algunos estudios mencionan que el humano ha ocupado la cuenca desde hace 15,000 años (Durazo et al., 1989), fue en el año de 1,325 A.D. que, después de haber visto cómo en un islote se profetizaba la leyenda de un águila devorando una serpiente sobre un nopal (símbolo del actual escudo nacional mexicano), los aztecas fundaron sobre él la capital de su imperio. Desde su fundación y hasta la llegada de los españoles, el imperio azteca encaró el reto que implicaba vivir dentro de un sistema

lacustre, construyendo grandes diques, canales y calzadas para regular las crecidas temporales de los lagos y para abastecerse de agua dulce desde manantiales y arroyos aledaños, llegando a dominar la habitabilidad del entorno y volviéndola el principal centro económico, cultural y político de Mesoamérica con poco menos de un millón de habitantes, una de las concentraciones demográficas más grandes del mundo en esa época (Durazo et al., 1989).

Tras la conquista de Tenochtitlan por parte de los españoles en el año de 1521, a pesar de su falta de comprensión de los sistemas lacustres, insistieron en reconstruir la ahora llamada Ciudad de México para mantenerla simbólicamente como capital del nuevo imperio colonial e imponer su dominio sobre los habitantes nativos. La ciudad que había sido construida en armonía con su entorno lacustre ahora era reconstruida sobre las ruinas de sus antiguos templos, diques y canales. Durante toda la época colonial no se tubo control de las frecuentes inundaciones, las cuales provocaron constantes catástrofes y muertes debido a la ausencia del conocimiento lacustre por parte de los colonizadores. Se reconstruyeron algunas obras antiguas y se intentó construir otras nuevas, como encausamientos de ríos y contención de lagunas, siempre tratando de ganar terreno firme sobre el lago a costa de alterar el medio, por lo que fueron poco útiles y continuaron las inundaciones (Bribiesca-Castrejón, 1960).

El primer intento por alterar la naturaleza endorreica de esta cuenca fue en 1,608 con la construcción del túnel de Huehuetoca, pero tras las primeras tormentas sufrió derrumbes y obstrucciones que permitieron que las inundaciones continuaran. Aunque el nivel de los lagos empezaba a disminuir y la vegetación era sustituida por haciendas, la constante amenaza del aumento en el nivel de los lagos hizo que en 1788 se concluyera la construcción del tajo de Nochistongo, abriendo y transformando permanentemente la cuenca de México, encauzando ríos y construyendo canales a través de él para evitar la inundación de los lagos (Bribiesca-Castrejón, 1960).

Tras concluir la independencia de México en 1821, se abandonaron por algunas décadas los proyectos hidráulicos para después continuar con la construcción de algunos bordos, diques, cauces y presas con la finalidad de contener el flujo natural de las aguas. Para el año de 1888 la población de la ciudad había alcanzado en número a la población nativa que existió antes de la conquista (Durazo et al., 1989). En 1911 se comenzó con la desecación del lago de Texcoco y en 1915 desapareció el lago de México; en 1925 se llevaron a cabo las obras de alcantarillado y se continuó con la construcción de túneles, presas y vasos reguladores (Bribiesca-Castrejón, 1960). Hoy en día los lagos, arroyos y ríos locales casi desaparecen por completo, manteniéndose lo que queda de ellos como canales y vasos reguladores de aguas residuales, permitiendo el aumento de espacio para el crecimiento de la mancha urbana (Auvinet et al., 2017).

Después de la revolución mexicana de 1910 se presentó un gran crecimiento industrial en el país, lo que provocó el crecimiento exponencial de la Ciudad de México, llegando a albergar más del 42% de la industria nacional, por lo que, junto a la creciente población, exigían grandes cantidades de agua que no podía ser abastecida por las fuentes superficiales. Aunque desde 1847 ya se habían excavado pozos para extraer agua subterránea de buena calidad, fue hasta la década de 1930's que su explotación comenzó a intensificarse, siendo en 1936 cuando se empiezan a usar sistematizadamente para suministro local (Durazo et al., 1989).

Debido a que las fuentes superficiales del lugar fueron agotadas casi por completo, para el final de la segunda mitad del siglo XX el agua subterránea ya era la principal fuente hídrica, la cual existía en gran abundancia gracias a las condiciones geológicas y estratigráficas de sus acuíferos. Aun así, ante el gran crecimiento urbano, el abasto de agua era insuficiente, por lo que, para sustituir la ausencia del agua superficial y saciar la creciente demanda, en 1941 se inicia la construcción del Sistema Lerma, el cual, a través de un acueducto de 60 km, de los cuales 15 atraviesan la Sierra de las Cruces, transporta agua extraída por un sistema de pozos desde la cuenca del Lerma, en el Edo. de México, hasta la Ciudad de México (Auvinet et al., 2017).

Durante las próximas décadas, y tras la inauguración del Sistema Lerma en 1952, se intensificó la descontrolada sobreexplotación del agua subterránea, lo que comenzó a generar la subsidencia del terreno, trayendo consigo nuevos problemas de inundación (Auvinet et al., 2017; Carrillo, 1947; Hiriart & Marsal, 1969; Marsal & Mazari, 2017; Ortega-Guerrero et al., 1999). Esto obligó a las autoridades a que en 1954 se suspendieran los programas de perforación de pozos y se decretara una veda en toda la cuenca de México. Sin embargo, el continuo crecimiento que alcanzó la metrópoli en la década de los 1970's incrementó más la demanda de agua potable, lo que obligó a la construcción de sistemas de pozos adicionales (pozos Plan de Acción Inmediata, PAI) como una solución temporal, pero que aún continúan operando debido al imparable crecimiento (Escolero-Fuentes et al., 2018a). La intensa sobreexplotación, y la consecuente subsidencia del terreno, comenzaron a modificar la pendiente de los canales, alterando la dirección de flujo y obligando a invertir en costosas bombas y sistemas de drenaje alternos, por lo que se continuaron explotando los pozos en forma sistemática, de tal forma que se produjera un hundimiento uniforme del terreno (Marsal & Mazari., 2017). En 1982 se inicia la construcción del Sistema Cutzamala, el cual transporta el agua de los afluentes del río Cutzamala, comenzando en el estado de Michoacán y cruzando el estado de México, para que después de haber sido elevado 1,200 msnm y haber recorrido 127 km, pueda llegar a la Ciudad de México (AIC, 1995).

Hacia finales del siglo XX el consumo promedio de agua por habitante llegaba a alcanzar los 350 L/día, pero con mucha inequidad en su distribución, ya que grandes sectores marginados de la zona metropolitana, como la alcaldía de Iztapalapa, no tenían acceso o era muy limitada. Los sistemas de distribución abastecían a alrededor del 90% de la población, el resto solo accedía al agua por sistemas de pipas o por distribuidores privados, como en el caso de nuestra zona de estudio. Los acuíferos aportaban alrededor del 71.3% (43 m<sup>3</sup>/s) del agua que se consumía, mientras que el 8.8% (5.3 m<sup>3</sup>/s) la aportaba el Sistema Lerma y el 17.6% el Sistema Cutzamala (10.6 m<sup>3</sup>/s), el resto, 2.3% (1.4 m<sup>3</sup>/s), correspondía a las pocas fuentes superficiales restantes (AIC, 1995).

De acuerdo con Escolero-Fuentes et al. (2018a), en la actualidad la Ciudad de México tiene una disponibilidad de agua de 206 L/día/habitante que es administrada a través de una compleja red de organismos que interactúan en distintos niveles. A nivel federal, la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) se encarga de administrar el agua de la nación, la cual a su vez actúa a nivel regional a través del Organismo de Cuenca Región XIII, Aguas del Valle de México (OCAVM); mientras que, a nivel local, el Sistema de Aguas de la Ciudad de México (SACMEX) es el organismo responsable del abastecimiento del agua dentro del territorio que gobierna la Ciudad de México.

De manera general, la infraestructura actual que abastece de agua a la Ciudad de México se puede resumir de en la siguiente tabla:

Tabla 1. Resumen de las fuentes de agua que abastecen a la Ciudad de México (Tomada de Escolero-Fuentes et al., 2018a).

Obras Hidráulicas	Infraestructura	Organismo Responsable	Ubicación	Tiempo en Operación	Aporte Hídrico
Pozos SACMEX	549 pozos en la zona urbana, Ciudad de México	SACMEX	Acuífero (Zona Metropolitana de la Ciudad de México)	30 - 60 Años	14 m <sup>3</sup> /s
Batería Chiconautla	41 Pozos		Acuífero (Cuautitlán-Pachuca)	> 50 Años	1.33 m <sup>3</sup> /s
Sistema PAI	156 Pozos distribuidos en 7 ramales o baterías	OCAVM	Acuífero (Cuautitlán-Pachuca y Texcoco)	> 40 Años con reposiciones posteriores	2.83 m <sup>3</sup> /s
Sistema Lerma	250 Pozos	SACMEX	Acuífero (Toluca y Ixtlahuaca-Atlacomulco)	> 40 Años	4.4 m <sup>3</sup> /s
Sistema Cutzamala	7 Presas	OCAVM	Cuenca del Río Cutzamala	> 30 Años	6.7 - 9.6 m <sup>3</sup> /s
Captación de Manantiales	18 Manantiales	SACMEX	Sierra del Ajusco, sur de la Ciudad de México	> 20 Años	0.8 m <sup>3</sup> /s
Perforaciones Profundas	1 Pozo de 2008 m de profundidad	SACMEX	Acuífero (Zona Metropolitana de la Ciudad de México)	2 Años	0.06 m <sup>3</sup> /s

Aunque ha existido una gran inversión económica para administrar los servicios hídricos de toda la ciudad a través de grandes sistemas de infraestructura hidráulica, con el tiempo, todas estas obras se han visto rebasadas por la demanda demográfica o por la alteración de las condiciones naturales. Además, el desmesurado crecimiento del inmobiliario empresarial, comercial y habitacional generado por la sociedad moderna, ha modificado el ciclo hidrogeológico del sitio, evitando la recarga con el concreto y la deforestación, entubando ríos y manantiales, y alterando de manera constante y drástica el flujo del agua subterránea. Estas son algunas de las razones por las que la capital de México y su alcaldía de Iztapalapa se han vuelto una referencia mundial en cuanto a los grandes retos que enfrenta el desmedido crecimiento urbano y la mala comprensión del medio hidrogeológico, lo cual ha puesto a prueba el funcionamiento de los servicios públicos básicos, por lo que se encuentran ante una permanente amenaza de desabasto.

No hay que pasar por alto las características sísmicas y volcánicas de la cuenca, las cuales han mostrado actividad reciente y pueden alterar las condiciones socioambientales de la ciudad, la cual ya se encuentra amenazada por grandes problemas ambientales generados por el continuo crecimiento urbano. Este crecimiento desproporcionado ha puesto a prueba las capacidades del subsuelo con grandes obras de ingeniería, como las distintas líneas del tren subterráneo o los proyectos para el nuevo aeropuerto internacional de la Ciudad de México (Auvinet et al., 2017). Tales condiciones hídricas se han visto empeoradas por la desigualdad e inequidad que existen tanto en la capital como en el resto del país, lo que ha generado en la ciudad graves problemas sociopolíticos en los cuales está de por medio el agua. Estos problemas llegan a rebasar los límites de la metrópoli, ya que se ha construido una enorme infraestructura hidráulica que trasvasa agua superficial y subterránea desde otras cuencas aledañas.

Además de encarar los retos que implica vivir en estas condiciones hidrogeológicas y bajo el estrés del continuo y desmedido crecimiento urbano e industrial, la Ciudad de México debe corregir los errores que se han cometido en el pasado y enfrentar los retos que trae el futuro, como el cambio climático. Por estas razones, es importante prepararse con las mejores herramientas de vanguardia

para estudiar las características y el comportamiento de las reservas de los recursos hídricos y poder administrarlos de manera responsable y sustentable.

El uso de los isótopos ambientales de  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  en las aguas subterráneas de la Ciudad de México ha sido limitado, pero es una herramienta moderna que complementa a los análisis fisicoquímicos clásicos para mejorar la interpretación del comportamiento del agua subterránea. Estos isótopos nos ayudan a reconocer la naturaleza y el origen del agua muestreada, así como a estimar su edad de flujo, por lo que son fundamentales en el estudio moderno del ciclo hidrogeológico y, por lo tanto, para una correcta administración de los recursos hídricos.

Aunque existen diversos trabajos a nivel nacional donde se han aplicado análisis isotópicos en aguas, a nivel global se puede considerar que México es un país rezagado en la aplicación de estas técnicas. En la UNAM y en algunas instituciones públicas y privadas de México existen equipos modernos de Espectrometría de Masas con Acelerador (AMS, por sus siglas in inglés) donde se pueden realizar estos análisis isotópicos, pero en ninguno de estos lugares se ofrecen los servicios profesionales para hacerlos en agua, por lo que una alternativa es recurrir a laboratorios internacionales. Sin embargo, el costo actual de un análisis en estos laboratorios es considerado elevado para un contexto socioeconómico como el de México (~\$600.00 USD), por lo que, para hacer un análisis isotópico regional robusto, es necesario contar con un proyecto bien financiado. Otra opción es recurrir a técnicas de análisis isotópico más obsoletas, como la de LSC, que son más comunes en laboratorios nacionales, pero, al igual que con la técnica de AMS, no existe ninguno que ofrezca los servicios profesionales para el tratamiento de muestras y la datación de aguas.

## **1.2 HIPÓTESIS**

Las condiciones geológicas de la alcaldía de Iztapalapa, y el bombeo extremo de agua subterránea debido a la alta demanda, hacen que el agua extraída por los pozos que abastecen su red pública sea una mezcla de diferentes componentes de flujo (moderno y antiguo).

A pesar de las fracturas geológicas, los problemas de subsidencia y el bombeo intensivo presentes en Iztapalapa, los sedimentos lacustres someros de esta zona actúan como un acuitardo semiconfinante que reduce la influencia de la recarga local moderna en los pozos de extracción y permite un dominio de un flujo intermedio-regional más antiguo.

Aunque es considerado obsoleto, el análisis de  $^{14}\text{C}$  por la técnica de conteo de centelleo líquido (LSC, por sus siglas en inglés) es capaz de competir con los modernos y costosos análisis de espectrometría de masas con acelerador (AMS, por sus siglas en inglés) y establecer edades representativas para las aguas subterráneas extraídas por los pozos que abastecen la red pública de Iztapalapa.

Por la naturaleza sísmica, volcánica, endorreica y sedimentaria de la cuenca de México, durante la evolución del agua subterránea existen reacciones hidrogeoquímicas con diferentes fuentes de carbonatos que, junto a la influencia antropogénica, afectan de manera particular los valores isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  en el CID del agua.

### **1.3 OBJETIVOS**

El objetivo general de este trabajo es mejorar la comprensión del comportamiento de las aguas subterráneas que abastecen la red pública en la alcaldía de Iztapalapa usando como herramienta los isótopos de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ ) que nos permiten reconocer los orígenes del agua y estimar sus edades de flujo, lo cual puede ser aprovechado para mejorar la gestión pública de los recursos hídricos locales.

Para que sea posible cumplir con este objetivo general, se deben llevar a cabo los siguientes objetivos específicos:

- Seleccionar, según su accesibilidad y sus parámetros fisicoquímicos, una red de doce pozos de agua subterránea que abastecen la red pública del SACMEX dentro de la alcaldía de Iztapalapa, en los cuales sea posible llevar a cabo el precipitado del carbono inorgánico disuelto (CID).
- Establecer un protocolo de muestreo y construir un dispositivo que permita precipitar y capturar el CID de las aguas subterráneas muestreadas usando materiales y reactivos accesibles y económicos.
- Analizar el  $\delta^{13}\text{C}$  de las muestras por espectrometría de masas de isótopos estables, y convertir el resto a benceno para analizar su radioactividad de  $^{14}\text{C}$  por la técnica de LSC.
- Comparar los resultados de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  obtenidos por la técnica de LSC para el Peñón de los Baños con resultados que han sido obtenidos por AMS para este mismo pozo (Edmunds et al., 2002) y discutir la efectividad de las técnicas usadas para estos análisis.
- Utilizar la información disponible para generar un modelo conceptual hidrogeológico de la zona de estudio que nos permita complementar los resultados de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ .
- Aplicar una recopilación de modelos de corrección para el  $^{14}\text{C}$  en aguas subterráneas (Han & Plummer, 2016; Coetsiers & Walraevens, 2009) y, según el modelo conceptual hidrogeológico planteado, elegir el que mejor represente la evolución del C en las aguas subterráneas de Iztapalapa para establecer sus edades representativas.

## **2. ZONA DE ESTUDIO, SU CONTEXTO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO**

### **2.1 GEOLOGÍA DE LA CUENCA DE MÉXICO**

La descripción geológica y estratigráfica de la cuenca de México se ha mejorado temporalmente gracias a los aportes de diferentes investigaciones científicas (e.g. De Cserna et al., 1988; Vázquez-Sánchez & Jaimes-Palomera, 1989; Enciso de la Vega, 1992). En este trabajo, con el fin de realizar una descripción actualizada que nos ayude a desarrollar un análisis isotópico de sus aguas subterráneas, se utilizará como referencia principal la investigación realizada por Arce, J.L. et al. (2018), en el cual se utilizan técnicas de geocronología isotópica ( $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  en rocas y U-Pb en zircones) y la información obtenida de pozos profundos para definir la evolución litológica y estratigráfica de la cuenca (Arce et al., 2013a; Morales-Casique et al., 2014).

La cuenca de México se encuentra ubicada en la parte oriental del cinturón volcánico trans-mexicano (CVTM), un arco volcánico continental de aproximadamente 1,000 km de largo que atraviesa al país de México por la mitad, desde su extremo oriental en el estado de Veracruz hasta su extremo occidental en el estado de Nayarit (Ferrari, et al., 1999). El CVTM fue originado por la

subducción de las placas de Rivera y de Cocos bajo la placa de Norteamérica (Pardo & Suarez, 1995; Fig. 1 Izq.).

La extensión territorial de esta cuenca abarca alrededor de 9,620 km<sup>2</sup> que están ubicados entre las coordenadas geográficas 18°48' y 19°32' N y 98°37' y 99°32' O. Las formaciones geológicas que marcan sus límites incluyen en su extremo occidental a la Sierra de las Cruces (García-Palomo, et al., 2008), en el oriente a la Sierra Nevada, al sur se encuentra la Sierra del Chichináutzin (Bloomfield, 1975), y al norte el campo volcánico de Apan- Tezontepec (Vázquez-Sánchez & Jaimes-Palomera, 1989; García-Palomo, et al., 2002; Arce, et al., 2013a; Fig. 1 Der.). En la planicie de la cuenca, donde se encuentra buena parte de la zona metropolitana, la altitud varía entre los 2,200 y los 2,400 msnm, mientras que las sierras que la rodean superan los 3,000 msnm, siendo la cúspide del volcán Popocatepetl el punto más alto con 5,465 msnm (AIC, 1995).

Entre la morfología de sus paisajes se encuentran cordilleras volcánicas con composiciones de origen monogenético y poligenético, algunas lomas que son parte de los abanicos aluviales localizados en la base de las diferentes sierras y están compuestas por una intercalación de depósitos piroclásticos y epiclásticos, así como planicies que han sido producto de la acumulación de sedimentos lacustres de distintos grosores (70 a 300m) intercalados con capas de material piroclástico (Pérez-Cruz, 1988; Arce, et al., 2013a; Vergara-Huerta, 2015; Lozano-García, et al., 2017; Fig. 2).

Las rocas más antiguas que han sido encontradas dentro de la cuenca son las calizas del periodo Cretácico, por encima de estas yacen las sucesiones volcánicas de Oligoceno (26 Ma) y el Mioceno (22.8-5 Ma) que a su vez se encuentran bajo rocas volcánicas más recientes, las cuales abarcan desde el Plioceno-Pleistoceno (3.7-1.2 Ma) hasta la época actual. El origen de las principales formaciones volcánicas que actualmente componen el relieve geográfico de la cuenca comienza con el surgimiento de la Sierra de Guadalupe (~20 a ~13 Ma), a la cual le sigue la Sierra de las Cruces (3.7 a 0.03 Ma), la Sierra Nevada (se considera activa desde hace 1.4 Ma) y la Sierra del Chichináutzin (se considera activa desde hace 1.2 Ma; Arce et al., 2018; Fig. 2 Izq.).

## **ROCAS DEL CRETÁCICO**

### **Formación Morelos**

Esta formación, que alcanza espesores de 900 m, está compuesta por calizas y dolomitas que incluyen nódulos de rocas tipo chert con una edad correspondiente al Albiano-Cenomaniano (~100 Ma), la cual pudo ser determinada a través de su abundante microfauna (Fries, 1960; Aguilera-Franco, 1995; Hernández-Romano, et al., 1997). Dentro de la cuenca ha sido encontrada a profundidades de 1,500 y 1,800 m por los pozos profundos de Mixchuca 1 y Tulyehualco 1, respectivamente (PEMEX, 1987; Pérez-Cruz, 1988), y se encuentra expuesta superficialmente hacia el sur, en los estados de Morelos y Guerrero (Figs. 2, 3 y 4).

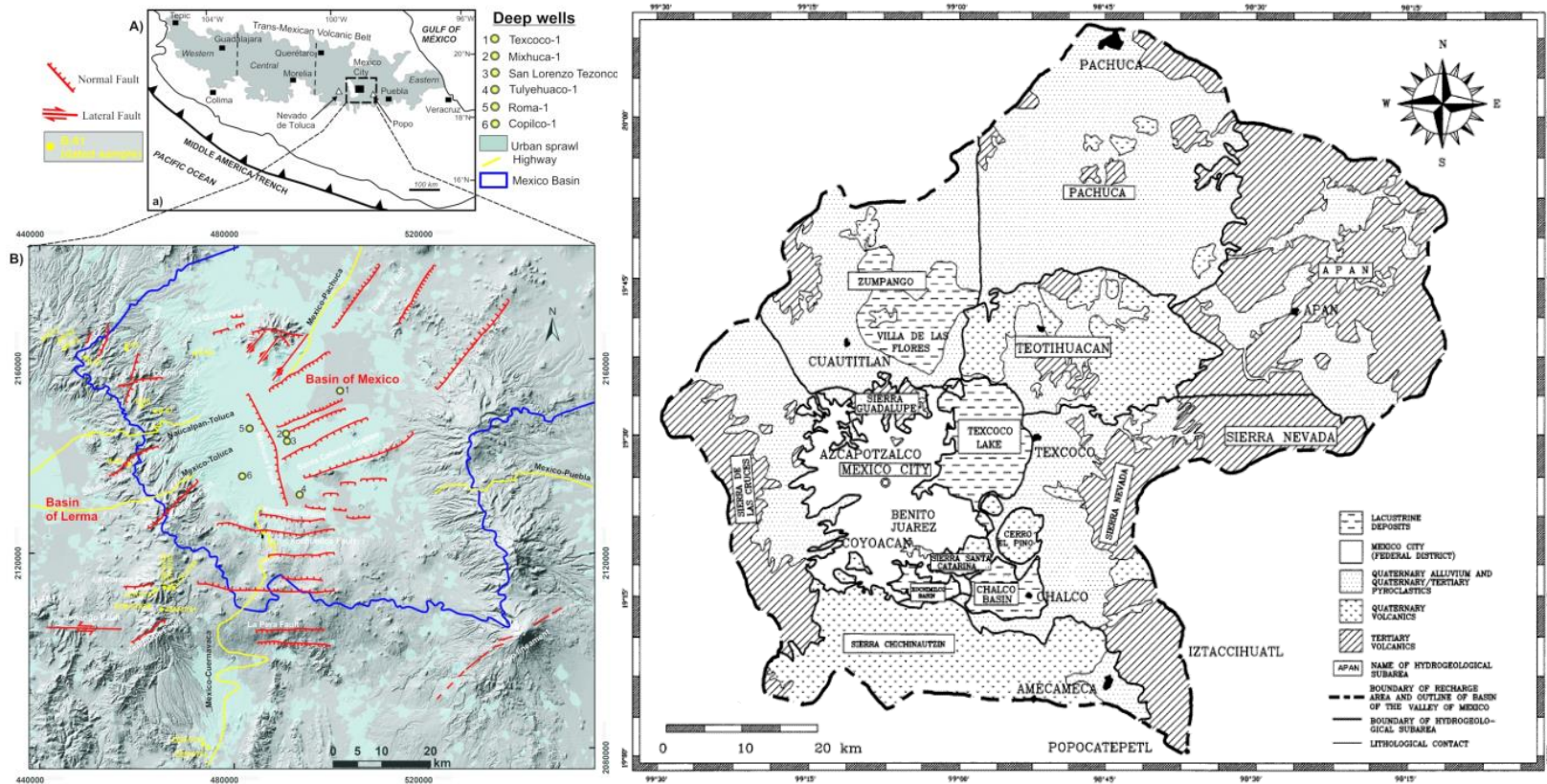


Fig. 1. Izq. Ubicación del área suroeste de la Cuenca de México dentro del CVTM, donde se indican sus principales fallas geológicas, los pozos de donde se obtuvo la estratigrafía y los sitios de donde se tomaron las muestras de rocas para la datación geocronológica (Tomada de Arce et al., 2018). Der. Imagen completa de la Cuenca de México indicando las principales zonas de recarga y la litología sombra de las subregiones hidrogeológicas que existen dentro de ella (Tomada de Birkle et al., 1998).



## **Formación Mexcala**

Esta formación está compuesta por calizas arcillosas de color gris oscuro, las cuales contienen abundantes foraminíferos, calcisferúlidos y radiolarios, que gradualmente hacen una transición hacia una intercalación de lutitas, limolitas y areniscas. Llega a alcanzar un grosor máximo de 1,500 m y tiene una edad que corresponde al Turoniano-Maastrichtiano (~83 Ma; Fries, 1960). Sus afloramientos superficiales pueden encontrarse al sur del país (Figs. 2, 3 y 4).

## **UNIDADES DEL EOCENO (GRUPO BALSAS)**

Este grupo, que alcanza un espesor aproximado de 500 m, está formado por una sucesión de depósitos continentales que están compuestos por conglomerados, areniscas, limolitas, calizas lacustres y, en menor grado, depósitos piroclásticos y flujos de lava (Fries, 1960). Otras fuentes (Ortega-Gutiérrez, 1980) incluyen en este grupo a una serie de rocas cuya composición varía de intermedia (entre félsica y máfica) a silícica, y que están intercaladas con conglomerados. En la zona donde se ubica el pozo profundo Texcoco1 (Figs. 3 y 4) se ha detectado su presencia a una profundidad de 2,680 m (Schlaepfer, 1968).

A este grupo se le ha asignado una edad correspondiente a la época del Eoceno debido a sus relaciones estratigráficas (ya que está por encima de las rocas del Cretácico y debajo de la formación Tilzapotla), algunos estudios le han reportado edades de K-Ar y  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  correspondientes a 60-68 Ma (Ortega-Gutiérrez, 1980; Cerca, et al., 2007), mientras que a algunas muestras correspondientes a pozos profundos se les ha obtenido una edad de 31-34 Ma a través del método de K-Ar (PEMEX, 1987).

## **ACTIVIDAD VOLCÁNICA DEL OLIGOCENO (FORMACIÓN TILZAPOTLA)**

Según Fries (1960), la formación Tilzapotla está compuesta por una secuencia de lavas riolíticas, riodacíticas y dacíticas, así como de ignimbritas del Oligoceno temprano, las cuales afloran superficialmente hacia el sur de la cuenca de México (Figs. 3 y 4). Arce et al. (2019) consideran que los campos volcánicos de Taxco, Huautla y Tilzapotla, relacionados con calderas volcánicas, son parte de la actividad volcánica del Oligoceno, y han sido fechados con una edad de 28-38 Ma a través de los métodos de K-Ar y  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  (García-Palomo et al., 2000; Alaniz-Alvarez et al., 2002; Morán-Zenteno et al., 2004; González-Torres et al., 2013). González-Torres et al. (2013) fecharon los zircones de una ignimbrita de la formación Tilzapotla con edades de 34.8-35.3 Ma a través del método de U-Pb. Edades similares, correspondientes al Oligoceno, han sido encontradas en los pozos de Texcoco 1 (a 950 m de profundidad), Mixchuca 1 (a 1,281 m de profundidad) y Roma 1 (a una profundidad de entre 2,207-2,210 m; Fig. 4), en donde se fechó con el método de K-Ar obteniendo edades de 25.7 Ma (SHCP, 1969), 29 Ma (Pérez-Cruz, 1988; Vázquez-Sánchez & Jaimes-Palomera, 1989), y 25.9 Ma (PEMEX, 1987), respectivamente.

## **ACTIVIDAD VOLCÁNICA DEL MIOCENO (FORMACIÓN TEPOZTLÁN)**

Fries (1960) estableció que la formación Tepoztlán se compone de una secuencia de escombros volcánicos de composición andesítica que alcanza grosores de hasta 800 m, y que puede encontrarse superficialmente en el suroeste de la cuenca (Fig. 3). Una descripción más moderna de esta secuencia (García-Palomo et al., 2000; Lenhard et al., 2010) le incluye una intercalación de lavas, así como depósitos piroclásticos y de lahares con una composición que varía entre dacítica y andesítica,

a las cuales se les han determinado edades de 22.8 Ma, 18.8 Ma y 13 Ma a través del método de  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

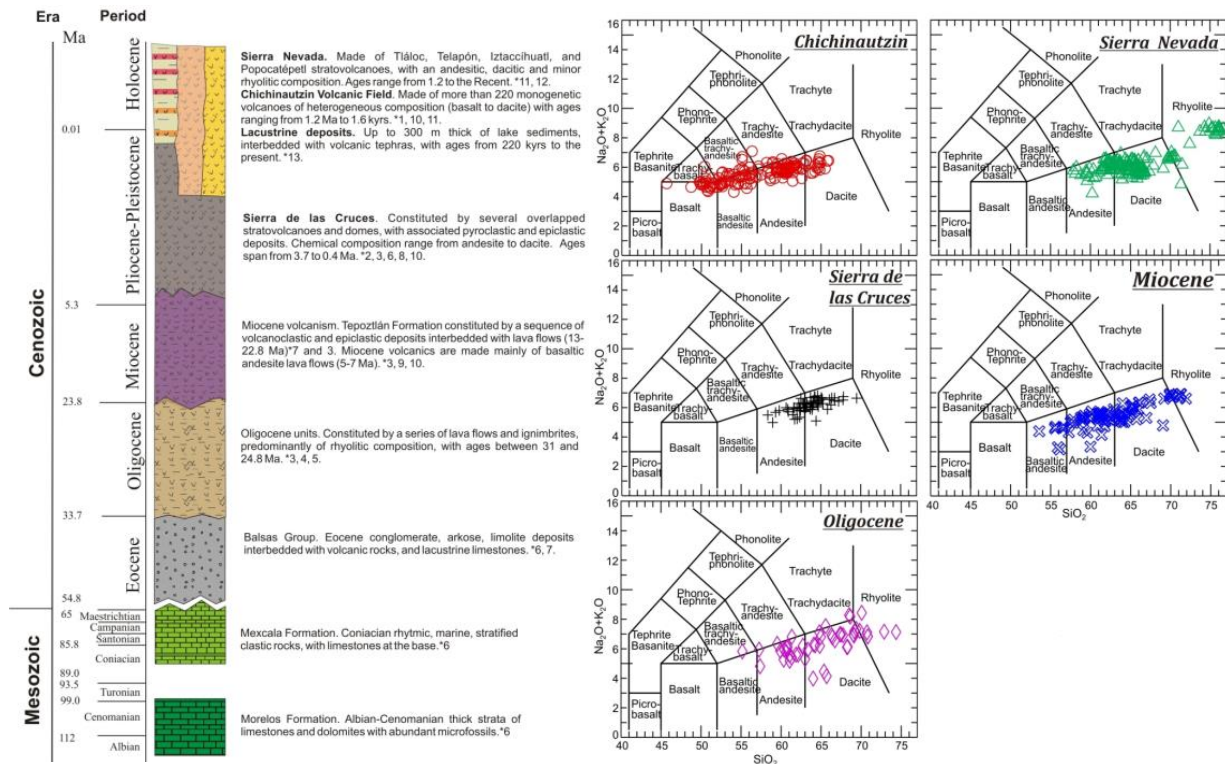


Fig. 2. Izq. Columna estratigráfica general del área de estudio (Tomada de Arce et al., 2018). Der. Diagramas que muestran la composición de distintas formaciones al graficar su Contenido de sílice contra sus Bases totales ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  Vs  $\text{SiO}_2$ ; Tomada de Arce et al., 2018).

Debido a su composición química y a su información geocronológica, existen algunas otras estructuras volcánicas que, además de la formación Tepoztlán, se consideran como parte de la actividad volcánica del Mioceno. Por ejemplo, la Sierra de Guadalupe, ubicada en el norte de la cuenca de México, ha sido fechada por el método de K-Ar con una edad de 14-15 Ma (Lozano-Barraza, 1968); cerca de la Sierra de Guadalupe, al oeste de esta misma, se fechó otra estructura volcánica por el método de  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , resultando con una edad de 15.3 Ma (Arce et al., 2018); algunos domos y volcanes ubicados al este de la cuenca (al norte del volcán Tláloc) han sido fechados por el método de  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  con una edad de 14.5 Ma (Macias et al., 2012; García-Palomo et al., 2018).

En los registros de diferentes pozos profundos, ubicados dentro de la cuenca de México, se han encontrado rocas volcánicas compuestas por lavas y depósitos (piroclásticos y de lahares), cuya composición y edad los correlaciona con la formación Tepoztlán: en el pozo Texcoco 1 se encontró esta formación a las profundidades de 920 y 814 m, cuyas edades, obtenidas por el método de K-Ar corresponden a 22.5 y 13.4 Ma; en el pozo Mixchuca1 se encontró a una profundidad de 1,190 m y se le determinó una edad de 21.7 Ma con el método de K-Ar; en el pozo Tulyehualco1 se encontró a las profundidades de 1,740 y 930 m, con unas edades determinadas por el método K-Ar de 22.1 y 15 Ma, respectivamente; en el pozo Copilco1 se encontró a una profundidad de 1,580 m y se le determinó una edad de 12.3 Ma por el método de K-Ar (Vázquez- Sánchez & Jaimes-Palomera,

1989); en el pozo San Lorenzo Tezonco se encontró entre las profundidades de 2,008 y 950 m, con unas edades determinadas por el método  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de 20.1 y 13.5 Ma, respectivamente (Arce et al., 2013b; 2015a; Fig. 4).

## ACTIVIDAD VOLCÁNICA DEL PLIOCENO-HOLOCENO

### Secuencia Volcánica de la Sierra de las Cruces

La Sierra de las Cruces es una cadena volcánica de 11 km de largo que se encuentra al oeste de la cuenca, con una orientación NNO-SSE que está compuesta por varios volcanes y otras pequeñas estructuras cuya composición varía entre andesítica y dacítica (García-Palomo et al., 2008), cada uno de sus volcanes produjo flujos de lava y domos que componen sus cúspides, mientras que los depósitos piroclásticos, de lahar y de avalanchas formaron los abanicos aluviales que rodean a estos edificios volcánicos (Arce et al., 2008; 2015a; 2017; Fig. 3).

Los afloramientos rocosos de esta sierra, datados por el método de  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , indican que su actividad volcánica inició en la parte norte y continuó hacia la parte sur (Fig. 3). En la parte norte se encuentran estructuras volcánicas con edades de entre 1.8 y 3 Ma, además, se encuentra “La Catedral”, su estructura más antigua, con una edad de 3.7 Ma (Aguirre-Díaz et al., 2006; García-Palomo et al., 2008). En su parte central se encuentran los volcanes de “Chimalpa”, “San Miguel” y “Ajusco” con unas edades de 3, 1.9 y 0.4 Ma, respectivamente, mientras que en su parte sur, en los volcanes de “La Corona” y “Zempoala”, se encuentran edades que van desde 1.1 a 0.4 Ma (Mora-Álvarez et al., 1991; Osete et al., 2000; Mejía et al., 2005; Arce et al., 2008).

### Secuencia Volcánica de la Sierra Nevada

Esta cadena volcánica se encuentra al este de la cuenca, con una orientación N-S, y sus principales estructuras son los estratovolcanes del “Popocatepetl”, “Iztaccíhuatl”, “Telapón” y “Tlalóc” (Fig. 3). Sus formaciones más antiguas son las de “Tlalóc” y el “Telapón” con edades de 1.8 y 1.4 Ma, respectivamente, y una composición que varía entre andesita y riolita (Cadoux et al., 2011; Macías et al., 2012), aunque se han encontrado registros de actividad volcánica joven en el volcán “Tlalóc” con edades de entre 21 y 31 Ka (Rueda et al., 2013). El volcán “Iztaccíhuatl” estuvo activo entre hace 1.1 y 0.45 Ma, con su actividad volcánica más temprana datada en una edad de 9 Ka (Nixon, 1989), mientras que el volcán “Popocatepetl” inició su actividad hace aproximadamente 0.33 Ma y continúa actualmente activo (Siebe & Macías, 2006), ambos volcanes tienen una composición que varía entre andesítica y dacítica (Siebe et al., 2017).

Al igual que la Sierra de las Cruces, las cúspides de los edificios volcánicos de la Sierra Nevada están compuestas por flujos de lava y domos que se intercalan con depósitos piroclásticos, mientras que a su alrededor los abanicos aluviales se componen de depósitos piroclásticos, de lahar y de avalanchas (Siebe et al., 1995). Aunque no se han detectado depósitos provenientes de esta sierra en pozos profundos, en pozos someros del centro de la ciudad de México se han encontrado depósitos de la pómez “Tutti-Frutti” (Lozano-García, 1989; Lozano-García & Ortega-Guerrero, 1998), uno de los eventos volcánicos más jóvenes de la Sierra Nevada producido por una erupción pliniana hace aproximadamente 14 Ka (Siebe & Macías, 2006).

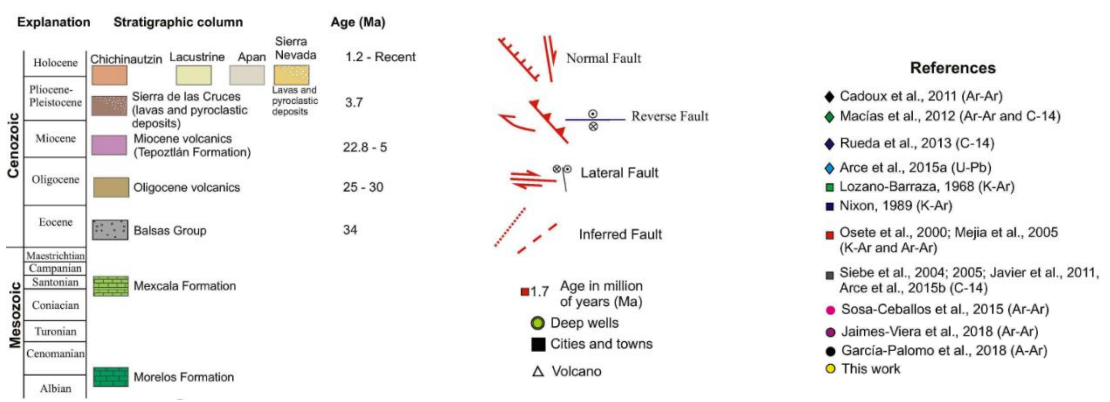
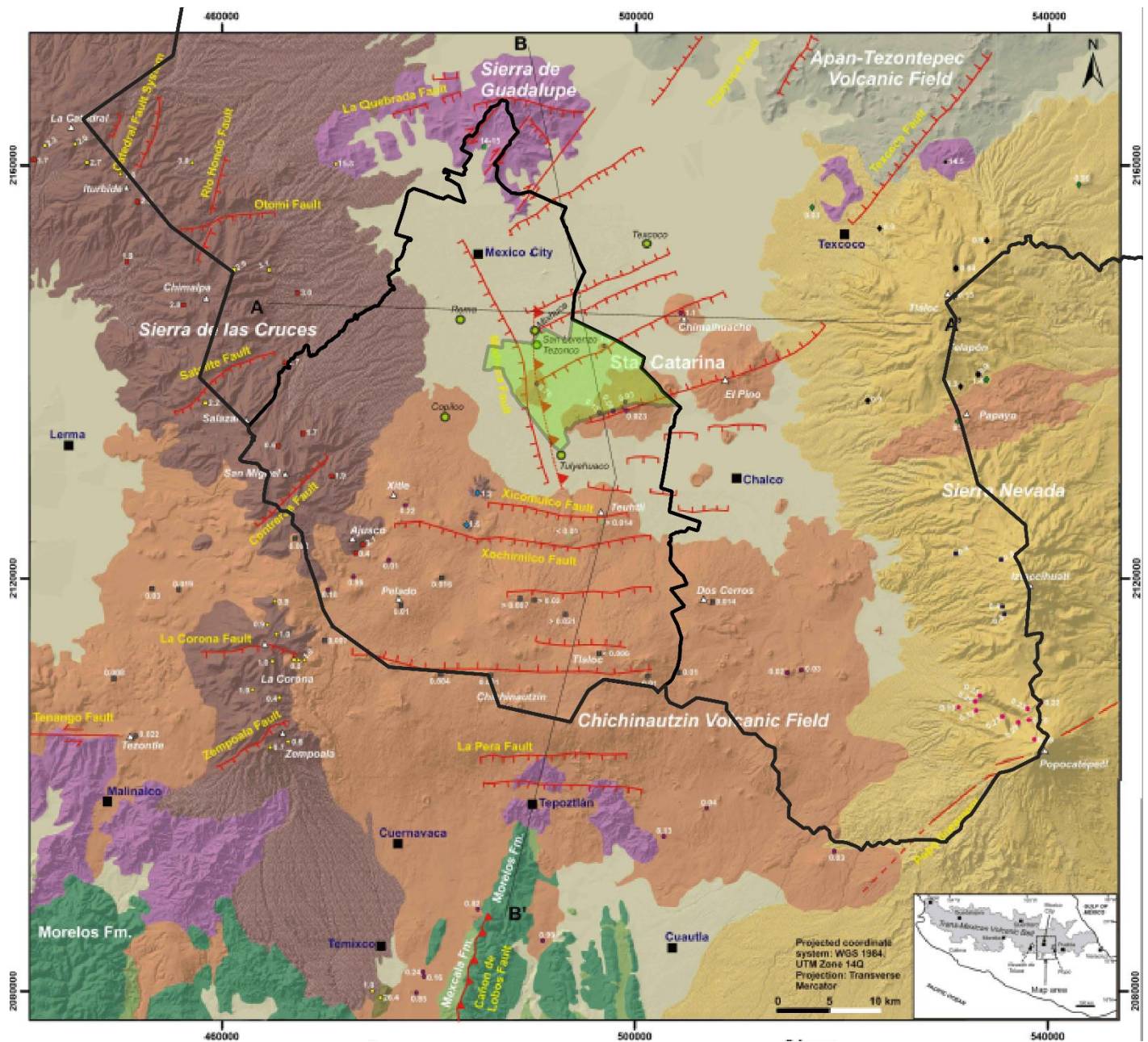


Fig. 3. Mapa geológico del área suroeste de la Cuenca de México (Tomada de Arce et al., 2018). La línea negra marca los límites de la Ciudad de México y de la cuenca de México, en color verde claro destaca la alcaldía de Iztapalapa dentro de la Ciudad de México.

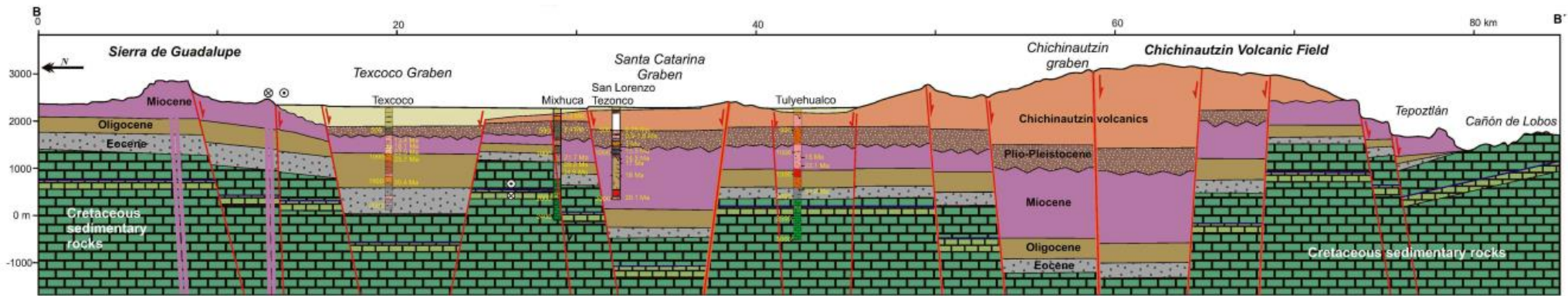
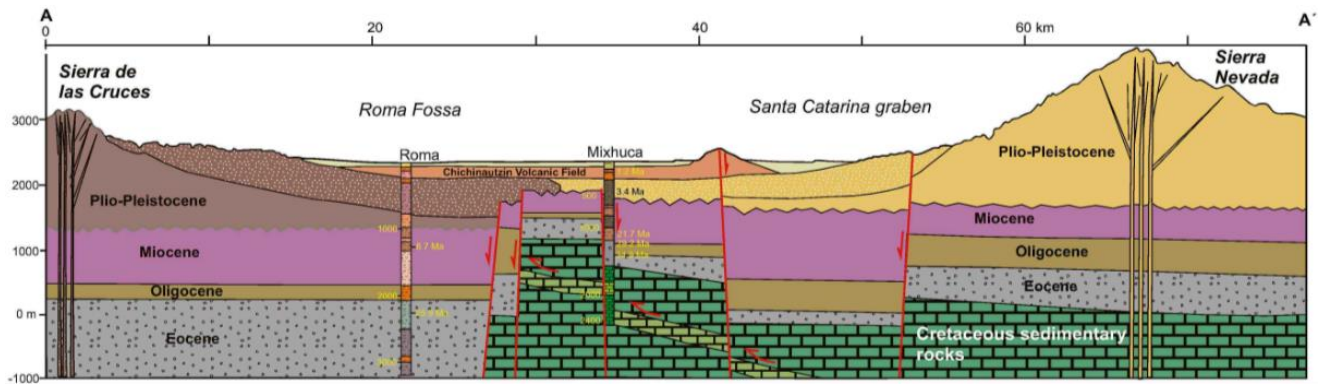


Fig. 4. Secciones geológicas transversales correspondientes a las trayectorias A-A' y B-B' mostradas en la figura anterior (Tomada de Arce et al., 2018).

## **Campo Volcánico de la Sierra del Chichináutzin**

Esta cadena volcánica está compuesta por más de 220 estructuras monogenéticas cuyas edades van desde hace 1.2 Ma (Arce et al., 2013b) hasta 1.4 ka (Siebe, 2000), siendo su actividad más reciente (< 50 ka) la más documentada en la literatura (Bloomfield, 1975; Martin del Pozzo, 1982; García-Palomo et al., 2000; Agustin-Flores et al., 2011). Su composición química es muy variada, aunque en su mayoría está compuesta por basalto andesítico, basalto, andesitas e incluso dacitas (Marquez et al., 1999; Siebe et al., 2004a; 2005; Meriggi et al., 2008; Arce et al., 2013a; Güilbaud et al., 2009; Arce et al., 2015b).

Debido a su edad, a su composición química, y a su tipo de estructura, algunas de las formaciones que se encuentran dentro de la Cuenca de México (como el “Cerro de la Estrella”, el “Peñón del Marqués”, la “Sierra Santa Catarina” y “Tlapacoya”) se agrupan dentro del campo volcánico de la Sierra del Chichináutzin (Fig. 3). De estas formaciones “Tlapacoya” es la más antigua con 1.1 Ma, le sigue el “Cerro de la Estrella” con 0.23 Ma, después el “Peñón del Marqués” con 0.8 Ma y al final la “Sierra de Santa Catarina” con una edad de entre 0.03 y 0.02 Ma (Jaimes-Viera et al., 2018). En la Sierra Nevada, entre los volcanes “Telapón” e “Iztaccíhuatl”, se encuentra la estructura llamada “El Papayo” que, debido a su edad de 0.17 Ma, también se considera como parte del campo volcánico de la Sierra del Chichináutzin (Macías et al., 2012).

## **Depósitos Lacustres**

El estudio de los depósitos lacustres, cuyas edades normalmente son desde hace 0.22 Ma hasta la actualidad, ha sido posible gracias a la perforación de pozos someros, con profundidades que varían entre 30 y 500 m (Lozano-García & Ortega-Guerrero, 1998; Caballero & Ortega-Guerrero, 1998; Brown et al., 2012; Lozano-García et al., 2017). Tanto en el pozo de San Lorenzo Tezonco (Arce et al., 2013a) como en el de Tulyehualco 1 (Pérez-Cruz, 1988), estos depósitos comienzan a aparecer a una profundidad de 604 y 700 m, respectivamente, intercalándose con rocas volcánicas hasta alcanzar la superficie (Fig. 4). Los sedimentos lacustres más antiguos, de hasta 1Ma, han sido datados en el pozo de San Lorenzo Tezonco con el método  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  (Arce et al., 2013a).

## **CARACTERÍSTICAS TECTÓNICAS**

Existen cuatro sistemas tectónicos principales que se pueden reconocer en la Cuenca de México (Figs. 1 Izq. y 3), el más antiguo corresponde al de la falla de cabalgamiento del “Cañón de Lobos”, que solo afecta a las formaciones cretácicas y que está relacionado con la orogenia Laramide (Campa-Uranga, 1978; Cuéllar-Cárdenas et al., 2012; Fitz-Díaz et al., 2017). Esta falla tiene una orientación en dirección N-S y se profundiza en dirección oeste, sobreponiendo la formación Morelos sobre la formación Mexcala (más joven). Según los pozos de Tulyehualco 1 y Mixchuca 1, donde estas formaciones se encontraron en una posición inversa (PEMEX, 1987), se sugiere que esta falla puede ser proyectada desde la parte sur hacia el subsuelo de la Cuenca de México (Fig. 4).

La falla normal de Mixchuca, identificada a través de información sísmica, tiene una orientación en dirección NO-SE y se profundiza en dirección oeste. Esta falla ha producido la llamada “Fossa Roma”, una depresión de aproximadamente 1,500 m que ha sido rellenada por depósitos volcánicos (Pérez-Cruz, 1988). Se considera que esta falla es parte de una estructura tipo graben, cuyo limite occidental puede extenderse hasta la cuenca del Lerma, y que pudo haber sido la responsable de

que la Sierra de las Cruces se formara con una orientación NO-SE y de haber afectado a las rocas volcánicas del Mioceno.

Una serie de fallas normales y dextrales, con una orientación en dirección NE-SO, pueden estar relacionadas con la mega zona de cizalla de Tenochtitlan (De Cserna et al., 1988; García-Palomo et al., 2018). Mientras que estas fallas se presentan en la Sierra de las Cruces como fallas normales, en la región de Apan se presentan como una serie de bloques rodeados por estructuras tipo horst y graben. Ya que este sistema de fallas afecta la cordillera volcánica de la Sierra de las Cruces, es posible que su edad sea posterior a la época Plioceno-Pleistoceno (García-Palomo et al., 2008).

Las fallas tectónicas más jóvenes son una serie de fallas normales que se encuentran orientadas en dirección E-O, las cuales han sido encontradas en el campo volcánico de la Sierra del Chichináutzin y a través del CVTM (Suter et al., 1992; Garduño et al., 1993). Las fallas que pertenecen a este sistema son "La Pera" (Siebe et al., 2004a), "Xochimilco" (Campos-Enríquez et al., 2015), el graben de "Santa Catarina" (Arce et al., 2013a) y "Tenango" (García-Palomo et al., 2000; Norini et al., 2006; Figs. 1 Izq. y 3).

## **2.2 HIDROGEOLOGÍA DE LA CUENCA DE MÉXICO**

Aunque, de manera general, el sistema de acuíferos que existe en esta zona puede considerarse heterogéneo y anisotrópico, y compuesto por depósitos granulares y considerables fracturas, su parte somera se caracteriza por estar parcialmente cubierta de un acuitardo compuesto por depósitos recientes (Cuaternario-Recientes) altamente compresibles (Edmunds et al., 2002).

Debido a que la mayoría de los pozos que existen dentro de la cuenca tienen una profundidad de algunos cientos de metros, existe una buena cantidad de información correspondiente a los estratos depositados en el Plioceno-Cuaternario y en el Cuaternario-Reciente. Por lo contrario, para los estratos más profundos y antiguos existen pocos datos, aunque, gracias a la información de los pozos profundos y de afloramientos que se presentan fuera de la cuenca, se sabe que las calizas del Cretácico tienen una alta permeabilidad gracias a sus características kársticas (Vázquez-Sánchez & Jaimes-Palomera, 1989).

Algunos modelos hidráulicos consideran que el acuitardo compuesto por depósitos recientes aporta el 17% del agua que se extrae de este sistema de acuíferos (AIC, 1995), mientras algunos otros consideran que, tanto los depósitos del Plioceno-Cuaternario como los del Cuaternario-Reciente, aportan un 75% (Herrera et al., 1982).

Junto a las diferencias de las cargas hidráulicas, la variación litológica y la geología de la cuenca son los principales factores que controlan el movimiento del agua subterránea. De tal manera que, en sus condiciones naturales, la recarga ocurre en las partes altas y permeables de la cuenca, mientras que la descarga ocurre en los bordes del valle en forma de arroyos y manantiales que terminan formando un conjunto de lagos (Durazo & Farvolden, 1989), lo que hace del lago de Texcoco su principal punto de descarga dentro de la cuenca (Ortega & Farvolden, 1989). Considerando la categorización de los sistemas de flujo propuesta por Toth (1998), la principal área de descarga para el flujo regional se encuentra en el lago de Texcoco, mientras que para el flujo intermedio se encuentra al pie de las cadenas volcánicas que rodean la cuenca. Ambos sistemas han adoptado características hidrogeoquímicas distintas, las cuales dependen de su litología y de su tiempo de residencia (Edmunds et al., 2002).

Con la construcción de los primeros pozos al final del siglo XVIII, se evidenció una gran presión artesiana dentro del valle, ya que, después de sus perforaciones, el nivel del agua se elevaba varios metros por encima del de la superficie (AIC, 1995). Sin embargo, después de más de medio siglo de una intensa extracción del agua subterránea, su presión artesiana y sus áreas de descarga regional han sido reducidas considerablemente, identificando un descenso en su nivel piezométrico que alcanza los 30 m por debajo del fondo del acuitardo, haciendo que el sistema de acuíferos deje de ser confinado. Esto ha modificado las áreas de descarga originales, lo que ha provocado que el fondo del antiguo lago de Texcoco se encuentre 4 m por encima del suelo de la Ciudad de México (Edmunds et al., 2002).

A pesar de que la dirección del flujo del agua subterránea en el plano horizontal bajo la Ciudad de México es similar a la que existía antes de su extracción (en dirección de oeste a este), sus gradientes hidráulicos y su flujo lateral han aumentado, por lo que la principal área de descarga dentro de la cuenca ha sido desplazada hacia el área donde existe una mayor extracción, lo que ha sido resultado de una continua explotación producida por más de 3,500 pozos que existen dentro de la ciudad (Edmunds et al., 2002). Al considerar que la extracción del agua subterránea en el área de la Ciudad de México es de alrededor de  $51 \text{ m}^3/\text{s}$ , se estima que su nivel piezométrico desciende un metro cada año (Birkle et al., 1998). Esto hace que la descarga natural regional del agua subterránea sea despreciable, excepto a través de la evapotranspiración (Edmunds et al., 2002).

Basado en la información recopilada en el trabajo de Olea-Olea, S. (2019), en donde existe información correspondiente a alrededor de 400 pozos de agua subterránea dentro de la cuenca de México, Florez-Perez, J. (2019) utilizó los niveles piezométricos para determinar una red de flujo de agua subterránea (Fig. 5).

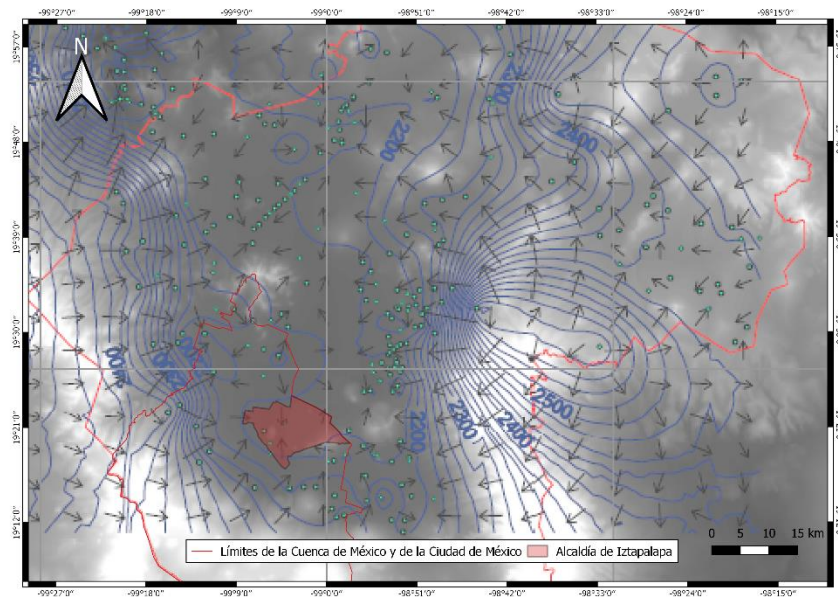


Fig. 5. Curvas de los niveles piezométricos y red de flujo del agua subterránea en la cuenca de México (Modificada de Florez-Perez, J., 2019). Los puntos verdes indican la ubicación de los pozos de donde se tomó la información y las flechas indican la dirección de flujo.



La conductividad hidráulica horizontal de los acuíferos más explotados (Plioceno-Cuaternario y Cuaternario-Reciente) tiene valores que varían entre  $1.5 \times 10^{-3}$  y  $8.1 \times 10^{-8}$  m/s, aunque pueden encontrarse valores más bajos en los depósitos lacustres que se ubican en el centro de la cuenca (Vázquez-Sánchez, 1995). Los valores del coeficiente de almacenamiento que pueden encontrarse en condiciones de sistema cerrado varían entre  $4 \times 10^{-4}$  y  $7 \times 10^{-5}$ , mientras que en condiciones de sistema abierto varían entre  $7.3 \times 10^{-2}$  y  $1.7 \times 10^{-1}$  (Edmunds et al., 2002). A través de una modelación computacional, Ortega & Farvolden (1989) han determinado que en las zonas de recarga existe una recarga vertical con valores de entre  $1.1 \times 10^{-8}$  y  $1.9 \times 10^{-8}$  m/s por metro cuadrado (350-600 mm/año), mientras que en otros trabajos (Ortega et al., 1993; Vázquez-Sánchez, 1995) se ha estimado un valor de  $6 \times 10^{-9}$  m/s para la conductividad hidráulica vertical de la región.

Herrera et al. (1994) han realizado un balance hidrológico del área correspondiente a la ciudad de México en el cual se ha determinado que su tasa de recarga natural es de  $15.3 \text{ m}^3/\text{s}$ , lo que corresponde al 19% de la precipitación total ( $808 \text{ m}^3/\text{s}$ ). Este valor es aproximadamente la mitad de la tasa de la recarga que Birkle et al. (1998) han determinado para el aporte de la Sierra de las Cruces, la Sierra Nevada y la Sierra del Chichináutzin, el cual varía entre  $21.2$  y  $30 \text{ m}^3/\text{s}$ .

### **2.3 ALCALDÍA DE IZTAPALAPA**

La alcaldía de Iztapalapa (Figs. 3 y 6) es reconocida por ser la zona con la densidad demográfica más alta dentro de la zona metropolitana de la Ciudad de México, ya que cuenta con 1,827,868 habitantes en un área territorial de  $116 \text{ km}^2$  (INEGI, 2019). Según los registros (1981-2010) del SMN (2019), sus temperaturas promedio anuales son: mínima de  $8.4 \text{ }^\circ\text{C}$ , máxima de  $24.6 \text{ }^\circ\text{C}$  y media de  $16.5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Presenta su mayor temporada de lluvias entre los meses de junio y septiembre, con valores anuales promedio para la precipitación y la evaporación total de  $509.9$  y  $1,826.7 \text{ mm}$ , respectivamente.

La altitud media dentro de Iztapalapa es de  $2,240 \text{ msnm}$  (INEGI, 2019) y geográficamente sobresalen las formaciones del Cerro de La Estrella al oeste, El Peñón del Marqués al noreste y la Sierra Sta. Catarina al sureste, las cuales son considerados como parte del campo volcánico de la Sierra del Chichináutzin (Figs. 1 y 3) y tienen unas alturas máximas a  $2,460$ ,  $2,370$  y  $2,800 \text{ msnm}$ , respectivamente (Domínguez-Mariani et al., 2015). Debido a estas condiciones geológicas, históricamente, esta zona dividía la parte norte del antiguo sistema lacustre de su parte sur (Fig. 6), lo que lo volvió un importante asentamiento para los habitantes prehispánicos (Bribiesca-Castrejón, 1960).

Como se puede observar en las Figs. 3, 4 y 6, la mayoría del territorio de la alcaldía de Iztapalapa está cubierto por depósitos lacustres que llegan a alcanzar profundidades de hasta  $700 \text{ m}$  según los registros litológicos extraídos de los pozos de San Lorenzo Tezonco y Tulyehualco 1 (Arce et al., 2018), ubicados al norte y al sur de la alcaldía. Los sedimentos someros son considerados un acuitardo con altas concentraciones de sales que, debido a la actividad humana, se han vuelto un medio fracturado que permite la infiltración de contaminantes hacia las profundidades (Edmunds et al., 2002; Domínguez-Mariani et al., 2015). Domínguez-Mariani et al. (2015) mencionan como Díaz-Rodríguez et al. (2006) categorizan la mineralogía de estos depósitos lacustres en tres componentes principales: (1) componente alóctono, formado por minerales detríticos como plagioclasas, hornblendas, hiperstena, cristobalita, vidrio volcánico, materiales arcillosos, ceniza volcánica y materia orgánica; (2) componente autóctono, compuesto por el precipitado de calcita y

sílice biogénicos (conchas de ostrácodos, diatomeas y gasterópodos), oolitos y abundante materia orgánica; y el (3) componente diagenético, formado a partir de vidrio volcánico y materiales primarios alterados (sílice, ópalo y minerales máficos) que pueden resultar en minerales como cristobalita, tridimita, goethita, calcita y pirita.

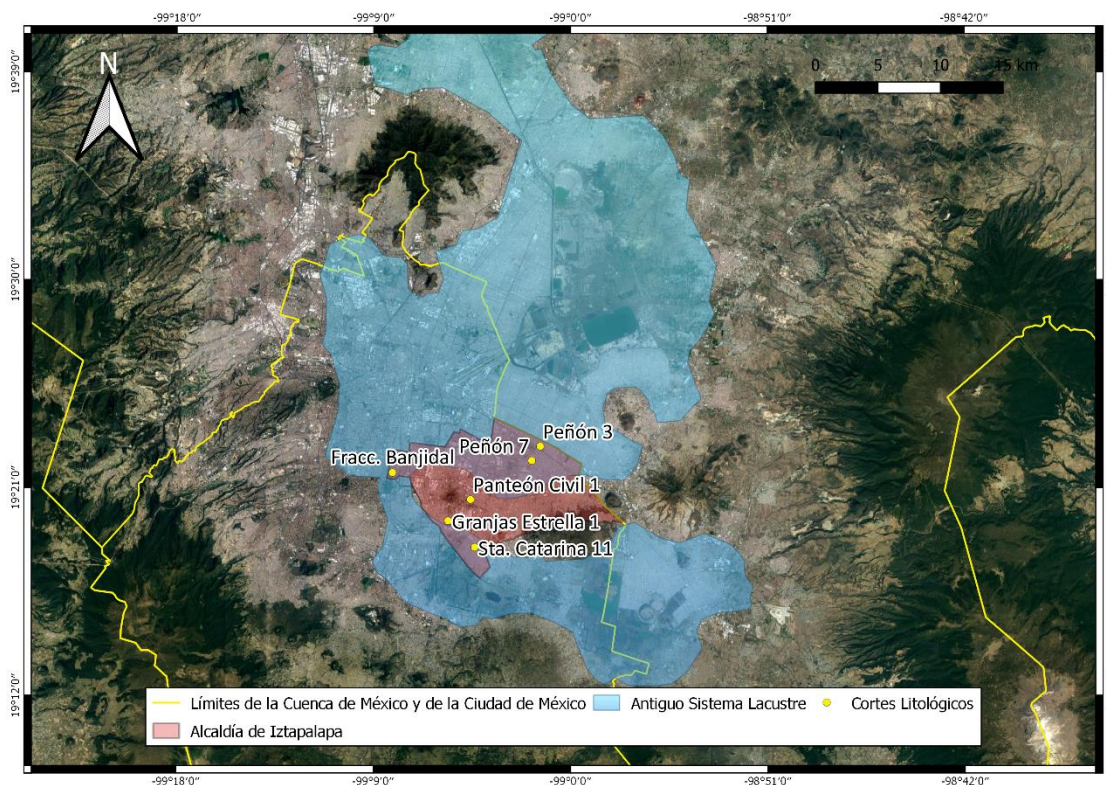


Fig. 6. Mapa ilustrativo donde se representa el área ocupada por el antiguo sistema lacustre, la actual alcaldía de Iztapalapa y la ubicación de donde se tomaron los cortes litológicos de algunos pozos (Fig. 9).

De acuerdo con la división de los depósitos lacustres establecida por Marsal & Mazari (2017), se propone una formación arcillosa superior (FAS) en la parte más somera, seguida por la intercalación de un estrato utilizado para la cimentación de construcciones llamado capa dura (CD), una formación arcillosa inferior (FAI) y los depósitos profundos (DP). Auvinet, G. et al. (2017), en base a sondeos geotécnicos, han generado mapas de contorno que ilustran la profundidad y los espesores de estos estratos (Fig. 7), así como un modelo 3D de la distribución espacial de agua a una profundidad de 40 m en el subsuelo de la zona de Iztapalapa (Fig. 8).

La composición de estos depósitos lacustres es dividida por Edmunds et al. (2002) de la siguiente manera: 5-10 % de partículas del tamaño de arena (1/16-2 mm), compuestas principalmente por  $\text{CaCO}_3$  en forma de oolitos; 55-65 % de microfósiles silíceos de tamaño limo (1/16-1/256 mm), principalmente diatomeas, con  $\text{CaCO}_3$  precipitado de forma bioquímica; 20-30 % de partículas montmorilloníticas de tamaño arcilla (<1/256 mm), de las cuales el 10 % es esmectita y el resto sílice biogénico y volcánico, bentonita y otras fases menores; mientras que el 5-10 % restante es materia orgánica.

En la parte hidrogeoquímica, Edmunds et al. (2002) consideran que el 10% de los sedimentos de la cuenca de México contienen C orgánico, así como altas concentraciones de Na (9,200 ppm) y Mn

(1,920 ppm), además mencionan que en el área de Iztapalapa existen altas concentraciones de STD (sólidos totales disueltos) que varían verticalmente de entre 110 a más de 11,400 mg/L. Para las profundidades de entre 7 a 40 m en este acuitardo, Domínguez-Mariani, E. (1996) reporta los siguientes valores: 6,390-19,000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  de CE (conductividad eléctrica), 292-1,900 mg/L de  $\text{Cl}^-$ , 1.28-1.84 mg/L de Fe y 0.17-0.25 mg/L de Mn; mientras que para una batería de pozos de 400 m de profundidad, ubicada al sur de la sierra de Sta. Catarina, reporta los siguientes valores: 1,000-4,020  $\mu\text{S}/\text{cm}$  de CE, 25.5-120 mg/L de  $\text{Cl}^-$ , 0.09-0.14 mg/L de Fe y 0.05-0.23 mg/L de  $\text{Mn}^{2+}$ .

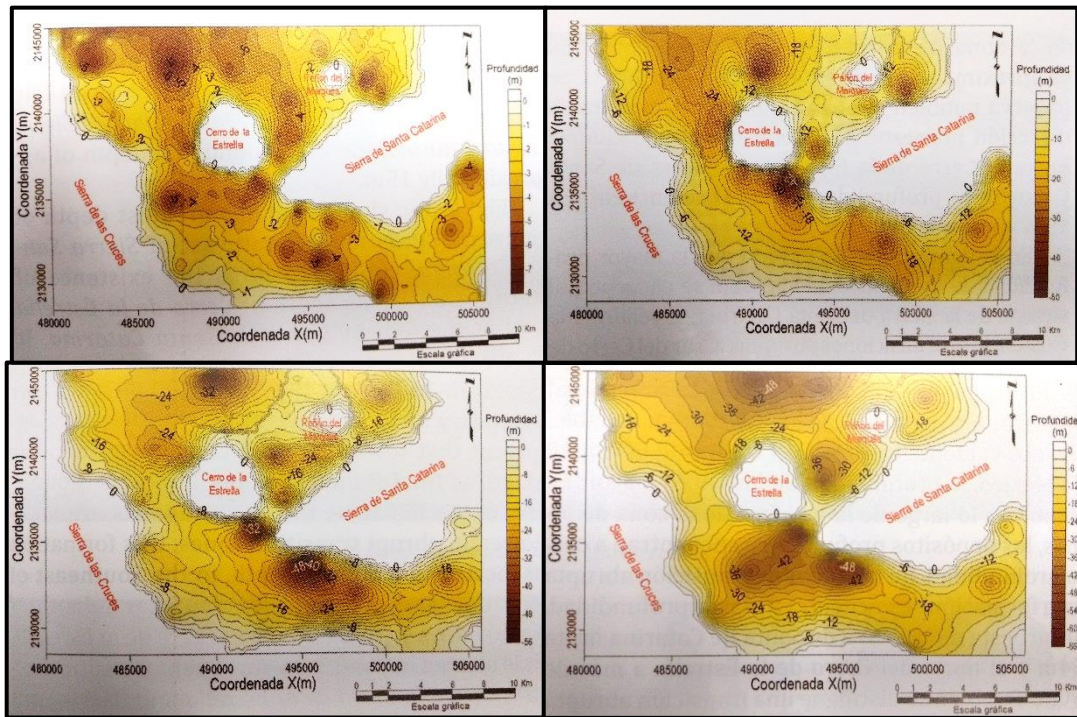


Fig. 7. Mapas de contornos de profundidad para los estratos propuestos por Marsal & Mazari (2017) en la zona de Iztapalapa. Tomados de Auvinet, G. et al. (2017). Sup. Izq. – Límite superior de la FAS; Sup. Der. – Límite superior de la CD; Inf. Izq. – Límite superior de la FAI; Inf. Der. – Límite superior de los DP.

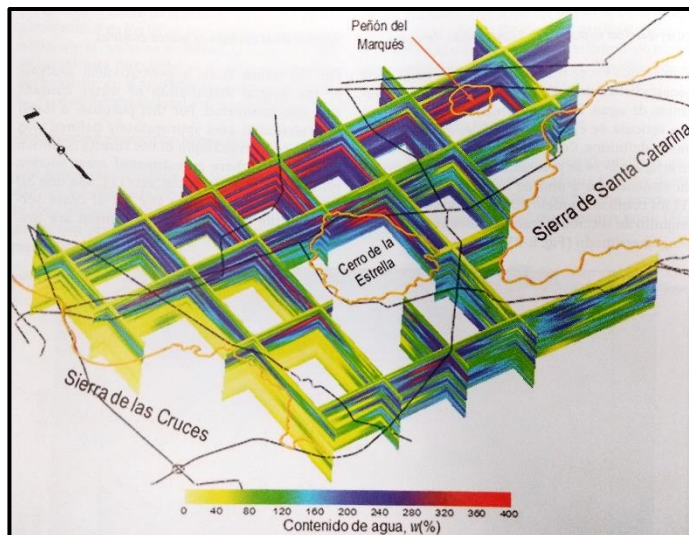


Fig. 8. Modelos en 3D de la distribución espacial estimada del contenido de agua a una profundidad de 40 m en la zona de Iztapalapa. Tomada de Auvinet, G. et al. (2017).

A partir de datos del SACMEX (2009), Domínguez-Mariani et al. (2015) encuentran una correlación positiva entre el ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y la demanda química de oxígeno (DQO) en pozos ubicados en las zonas noroeste, centro y sur de la alcaldía, asociándolo a la influencia de materia orgánica y agua residual infiltrada a través del acuitardo; además, para los pozos dentro Iztapalapa, reporta las siguientes concentraciones: 34.1-394.6 mg/L de  $\text{Cl}^-$ , 54-1,008 mg/L de  $\text{Na}^+$ , 0.05-3.57 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  y 0.019-3.32 mg/L de  $\text{Mn}^{2+}$ ; y asocia las altas concentraciones de sales en el agua subterránea con agua evaporada proveniente del acuitardo.

Los depósitos lacustres de esta zona descansan sobre las rocas producidas por la actividad volcánica del Plioceno-Holoceno (Arce, J.L., et al., 2018; Fig. 4), las cuales cuentan con alta permeabilidad ya que predominan los derrames lávicos fracturados y autobrechados, que además cuentan con vesículas interconectadas que forman cavernas volcánicas (Vázquez-Sánchez, E., 1995). Debajo de estas unidades litológicas se encuentran las rocas producto de la actividad volcánica del Mioceno que, según Domínguez-Mariani (2015), se componen por depósitos de lavas poco fracturadas y de materiales de granos fino que producen confinamiento. A más profundidad le siguen las rocas producidas por la actividad del Oligoceno y del Eoceno, hasta llegar las calizas del Cretácico las cuales se llegan a encontrar a una profundidad de 1,500 y 1,800 m en los pozos Mixchuca 1 y Tulyehualco 1, ubicados al norte y al sur de la delegación respectivamente (Figs. 3 y 4). Es importante tomar en cuenta que la alcaldía de Iztapalapa se encuentra dentro del graben de Santa Catarina (Arce, J.L., et al., 2013; Figs. 3 y 37), por lo que es una zona altamente fracturada donde puede existir cierta influencia de carbonatos proveniente de rocas calizas del cuaternario o de calcita diagenética precipitada en fallas litológicas (Vásquez-Serrano et al., 2019).

Dentro de Iztapalapa existen alrededor de cien pozos de agua subterránea que abastecen la red pública del SACMEX, la mayoría de ellos no llegan a superar profundidades de 350 m, y en sus diseños las ventanas de extracción inician a varias decenas de metros de profundidad para sobrepasar los niveles freáticos y tratar de evitar la influencia de agua proveniente de las arcillas superficiales, que se sabe que contienen alto contenido de sales (Edmunds et al., 2002; Domínguez-Mariani et al., 2015). De acuerdo con los cortes litológicos de algunos de estos pozos (Figs. 6 y 9), tomados de la recopilación hecha por Florez-Perez, J. (2019), se puede observar que buena parte de la alcaldía está cubierta por arcillas que, conforme aumenta la profundidad, se intercalan con grava, basalto, arena, escoria y cenizas volcánicas, estratos donde actúan las ventanas de extracción.

De manera local, las principales fuentes de recarga de la alcaldía son el Cerro de la Estrella, el Peñón del Marqués y la Sierra de Santa Catarina; mientras que de manera regional recibe una recarga proveniente de los tres frentes principales que rodean la parte sur de la Cuenca de México: la Sierra de las Cruces al oeste, la Sierra del Chihináutzin al sur y la Sierra Nevada al este.

Una red de flujo local para el agua subterránea, basada en las cargas hidráulicas registradas por el SACMEX en el año 2011, ha sido generada por Domínguez-Mariani et al. (2015; Fig. 10), y muestra como el flujo proveniente de las componentes locales está compuesto por: un flujo proveniente de Iztacalco, al norte de la alcaldía; otro de Xochimilco, al sur; y otro más de la Sierra Sta. Catarina y del Peñón del Marqués al este, donde, debido a los depósitos altamente fracturados de la Sierra Sta. Catarina y a la ausencia de depósitos lacustres, existe una rápida infiltración de agua superficial. Tanto estos flujos locales como los regionales convergen en el centro de la alcaldía, lo cual también se ve reflejado en la red de flujo planteada por Florez-Perez, J. (2019; Fig. 5).

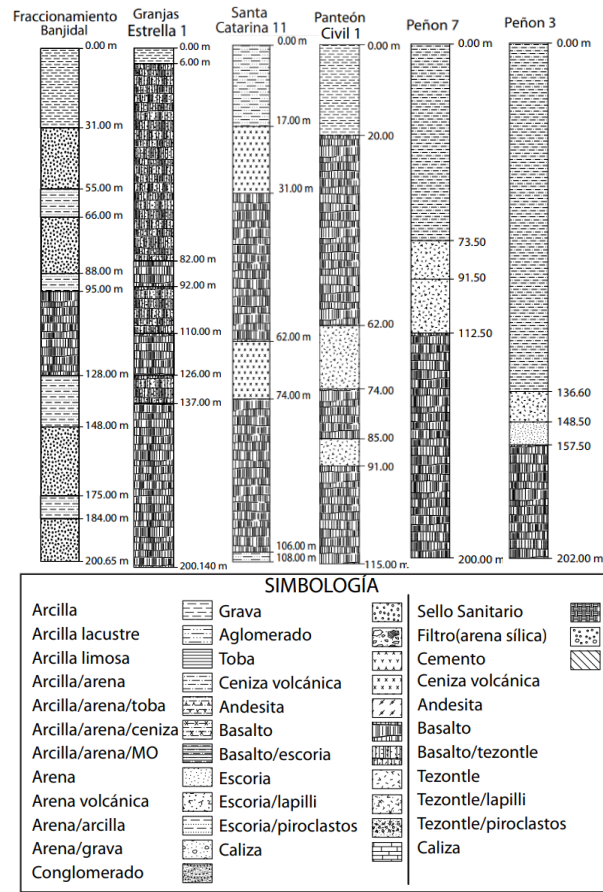


Fig. 9. Recopilación de registros litológicos de pozos de agua subterránea en la alcaldía de Iztapalapa (Tomados de Florez-Perez, J., 2019). Sus ubicaciones se muestran en la Fig. 6.

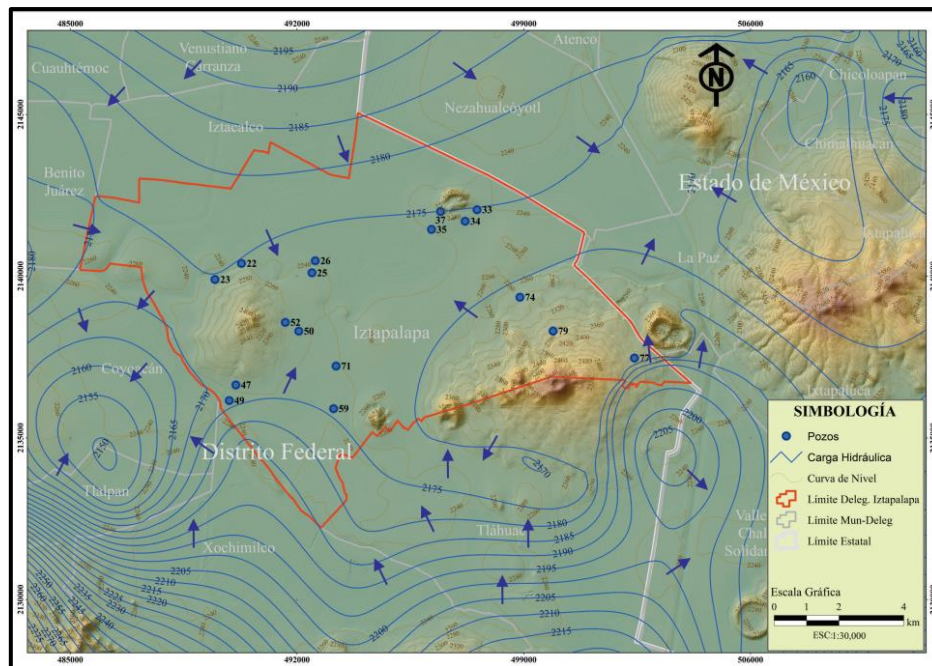


Fig. 10. Curvas de los niveles piezométricos y red de flujo del agua subterránea en la alcaldía de Iztapalapa (Tomada de Domínguez-Mariani et al., 2019). Los puntos azules indican la ubicación de los pozos analizados por Domínguez-Mariani et al. (2019) y las flechas indican la dirección de flujo.

### 3. MARCO TEÓRICO

Los isótopos de C son una importante herramienta en el estudio del agua subterránea por la manera en que se incorporan en su ciclo hidrogeológico y por la sensibilidad de sus abundancias isotópicas a los procesos hidrogeoquímicos que ocurren durante su trayecto, desde la zona de recarga hasta el punto donde se encuentra el pozo donde se extrae la muestra.

Debido a que las abundancias de  $^{14}\text{C}$  en el planeta, y en sus diferentes esferas (hidrosfera, atmósfera, biosfera, geosfera), varían considerablemente en grandes escalas de tiempo, la datación por el método de  $^{14}\text{C}$  no nos brinda directamente una edad correcta, por lo que es necesario aplicar los distintos métodos de corrección que han sido creados desde su descubrimiento. Por esta razón es muy importante conocer los términos y los procesos que existen alrededor de la datación por  $^{14}\text{C}$ , sobre todo en el caso del agua subterránea, la cual tiene sus complicaciones particulares.

Entender la naturaleza de los isótopos y los procesos que ocurren durante su trayectoria en el ciclo hidrogeológico nos van a ayudar a interpretar los resultados y a usar los métodos de corrección adecuados según la zona de estudio. Aunque existen programas computacionales que son de gran ayuda para llevar a cabo estas correcciones isotópicas (El-Kadi et al., 2010), que en el caso del agua subterránea consideran las diferentes reacciones geoquímicas que se pueden llevar a cabo en subsuelo, es importante comprender estos procesos para que se apliquen los métodos de corrección adecuados y se descarten los que no están relacionados con las condiciones del sitio en estudio. Así, los resultados obtenidos serán congruentes y podrán ser aplicados de manera práctica en la administración de los recursos hídricos.

#### 3.1 ISÓTOPOS

Para comprender que es un isótopo primero se deben entender claramente los términos que definen a un átomo y, consecuentemente, a un elemento químico. Un átomo puede considerarse una unidad básica de la naturaleza que está compuesta por un núcleo que tiene electrones orbitando a su alrededor. Su núcleo está compuesto principalmente por dos tipos de partículas: los protones, que tienen una carga positiva, y los neutrones que tienen una carga neutra. Los electrones, que orbitan alrededor del núcleo, tienen una carga negativa y son partículas mucho más pequeñas que los protones y los neutrones, su número debe coincidir con el número de protones que hay en su núcleo, de tal forma que las cargas positivas y negativas sean balanceadas y el átomo tenga carga neutra. Tomando en cuenta lo anterior, se puede decir que los electrones definen las propiedades químicas de un átomo (Mazor, 2003).

Los elementos químicos consisten en átomos con el mismo número de protones ( $Z$ ), es decir, los átomos de hidrógeno solo tienen un protón, los de helio tienen dos, y así consecuentemente (i.e.  $Z=1 \rightarrow \text{H}$ ,  $Z=2 \rightarrow \text{He}$ ,  $Z=3 \rightarrow \text{Li}$ ,  $Z=4 \rightarrow \text{Be}$ ,  $Z=5 \rightarrow \text{B}$ ,  $Z=6 \rightarrow \text{C}$  ...). Por otro lado, el número de neutrones en un átomo ( $N$ ) puede ser distinto al de los protones, por lo que un mismo elemento puede tener átomos con diferente número de neutrones (e.g. C con  $N=6 \rightarrow$ Carbono-12, C con  $N=7 \rightarrow$ Carbono-13, C con  $N=8 \rightarrow$ Carbono-14). Estas variaciones en el número de neutrones de cada elemento son lo que se conoce como isótopos, palabra del idioma griego (*isos*=igual y *topos*=lugar) que hace referencia su lugar en la tabla periódica (Mazor, 2003).

La suma de protones y neutrones se conoce como peso atómico ( $A$ ) y pueden ser representados para cualquier elemento ( $X$ ) con la siguiente notación:  ${}^A_Z\text{X}_N$ . Por ejemplo, un átomo con seis

protones es un átomo de C, su isótopo más abundante tiene seis neutrones ( $^{12}_6\text{C}_6$ ) mientras que su isótopo menos abundante tiene ocho neutrones ( $^{14}_6\text{C}_8$ ). Al utilizar esta notación, por simplicidad sólo utilizaremos el símbolo del elemento y el valor de A (i.e  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ), ya que al saber de qué elemento se trata implícitamente conocemos Z, lo que, junto al valor de A, nos permite conocer N (Clark & Fritz, 1997).

Para cualquier elemento en particular su número de isótopos puede variar, sin embargo, el rango de esta variación está limitado por el grado de inestabilidad que adquiere con la falta o abundancia de neutrones. Los isótopos con una relación Z/N muy cercana a 1 se consideran estables, mientras que los isótopos con una relación Z/N que se aleja de 1 se vuelven inestables o radioactivos (isótopo padre), por lo que deberán pasar por uno o varios tipos de decaimiento (emisión alfa, emisión beta, emisión gamma, emisión de protones, emisión de neutrones o captura electrónica) hasta alcanzar la estabilidad en su estructura atómica (isótopo hijo; Fig. 11). Hoy en día se han identificado más de 270 isótopos estables y 1,700 isótopos radioactivos (Clark & Fritz, 1997).

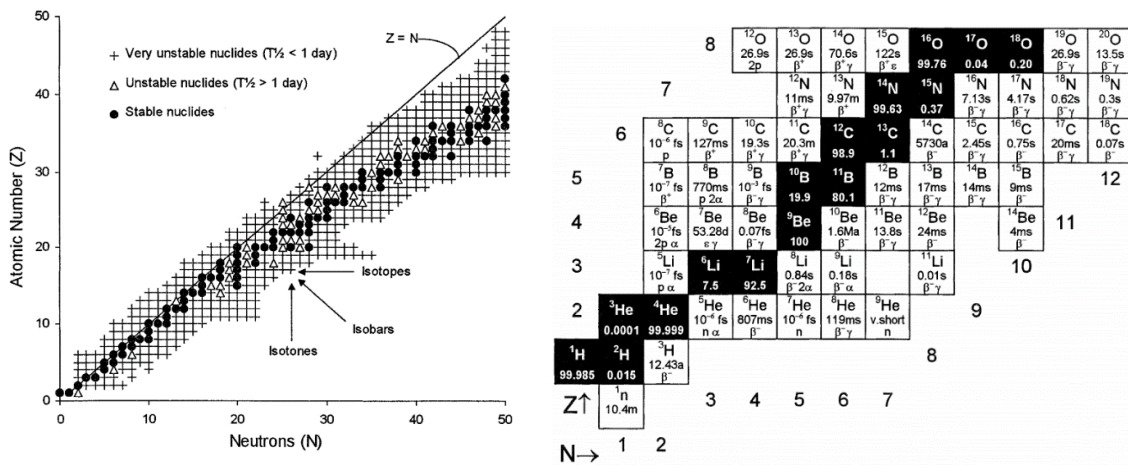


Fig. 11. Izq.: Gráfica de los valores de Z vs N para diferentes átomos (Z=50) donde se muestra su rango de estabilidad (Z=N). Se puede observar cómo los átomos más pesados se alejan de la relación Z=N, y cómo una mayor variación en el número de neutrones (N) produce isótopos más inestables (una vida media (T<sub>1/2</sub>) más corta). Der.: Tabla con los isótopos de los elementos ligeros que muestra las abundancias de los isótopos estables (cuadros negros) y las vidas medias de los isótopos radioactivos (cuadros blancos; s=segundos, m=minutos, d=días, a=años) con sus principales tipos de decaimiento, donde α=emisión alfa, ε=captura electrónica, β=emisión de electrón (beta negativa), β<sup>+</sup>=emisión de positrón (beta positivo), γ=emisión gamma, n=emisión de neutrón, p=emisión de protón. Tomadas de Clark & Fitz, 1997.

Para el caso del C, solo existen tres isótopos que existen de manera natural:  $^{12}\text{C}$ , el más común y estable,  $^{13}\text{C}$  poco común y estable, y el  $^{14}\text{C}$ , muy poco común, inestable y radioactivo. El  $^{12}\text{C}$  es por mucho el más abundante formando el 98.9% del C total, mientras que el  $^{13}\text{C}$  es un 1.1% y el  $^{14}\text{C}$  es solo una parte de un 10<sup>10</sup>%, es decir, solo 1 átomo de entre un millón de millones de átomos de C es  $^{14}\text{C}$  (Walker, 2005).

### 3.2 DECAIMIENTO RADIOACTIVO

Con el desarrollo del estudio de los isótopos radioactivos se determinó que el comportamiento de sus decaimientos obedece la ecuación...

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad \text{Ec. 1}$$

... la cual describe cómo la variación temporal de la cantidad de isótopos padre (N) depende de una constante de decaimiento (-λ), que puede ser definida como la probabilidad de que un isótopo decaiga en un determinado tiempo (dt) y cuyas unidades son tiempo<sup>-1</sup>. Los diferentes tipos de isótopos radioactivos tienen constantes de decaimiento con diferentes valores, los cuales dependen de su estructura nuclear y permanecen constantes en el tiempo y el espacio (Bowen, 1994).

Para relacionar el tiempo de decaimiento con la constante de decaimiento es necesario integrar y despejar la Ec. 1 de la siguiente manera...

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_0^t -\lambda dt$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \quad \text{Ec. 2}$$

$$N = N_0 e^{(-\lambda t)} \quad \text{Ec. 3}$$

... donde N<sub>0</sub> es el número de isótopos padre presentes en un tiempo inicial (t=0; White, 2005).

Si suponemos que queremos conocer el tiempo (T<sub>1/2</sub>) que les toma a los isótopos padre decaer hasta la mitad de su cantidad original (N=N<sub>0</sub>/2), podemos tomar la Ec.2 y despejarla para obtener...

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad \text{Ec. 4}$$

... que es lo que se conoce como la “vida media” (White, 2005; Fig. 12).

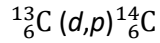
### 3.3 ORIGEN DEL <sup>14</sup>C

En la primera mitad del siglo XX, tras el descubrimiento de la radiación, el estudio de las partículas subatómicas y las mejoras en sus instrumentos medición, se presentó el escenario ideal para el descubrimiento de los isótopos y su posterior estudio. En el caso del <sup>14</sup>C, la historia de su origen comienza en el año de 1934, cuando A.V. Grosse observó que un trozo de mineral llamado eudialita era más radioactivo de lo que se podía esperar de su contenido de uranio, torio y sus demás productos radioactivos. Grosse sugirió que este exceso de radiación era producido por isótopos radioactivos que surgían por la interacción de rayos de alta energía con los elementos que componen la eudialita, como el oxígeno, silicio, zirconio, etc. Ese mismo año, F.N.D. Curie demostró la existencia del <sup>14</sup>C en la naturaleza, al exponer gas nitrógeno a un rápido flujo de neutrones y percibir que algunos átomos de nitrógeno emitían partículas que eran detectadas al marcar largas fisuras en la cámara de gases, atribuyéndole este efecto a una reacción entre protones (p) y neutrones (n):



En 1940, en el laboratorio de la Universidad de Berkley en California, EE. UU., M.D. Kamen y S. Ruben lograron medir la cantidad de <sup>14</sup>C en una muestra de grafito al impactarla dentro de un ciclotrón. La reacción que generaba el <sup>14</sup>C ocurría entre un deuterón (d, partícula formada por un neutrón y un protón) y un protón:





Con sus mediciones trataron de proponer una vida media ( $T_{1/2}$ ) para este isótopo radioactivo, estableciéndola en 4,000 años, muy subestimada debido a que la reacción usada era menos eficiente para producir  ${}^{14}\text{C}$  que la propuesta por Curie. En el año de 1939, utilizando los fundamentos de los recién descubiertos rayos cósmicos, C.G. y D.D. Montgomery fueron los primeros en proponer que el  ${}^{14}\text{C}$  era producido en la atmósfera superior, esto debido a la interacción de neutrones derivados de los rayos cósmicos con el  ${}^{14}\text{N}$  (Bowen, 1994).

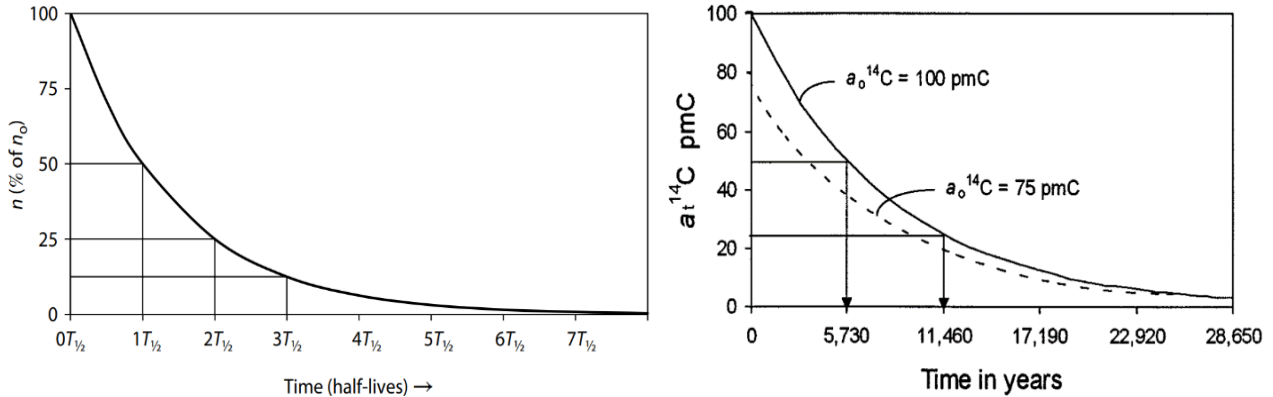


Fig. 12. Izq.: Gráfica que describe el decaimiento radioactivo al comparar el porcentaje de isótopos padre ( $n$ ) que existen conforme avanza el tiempo, el cual se representa en forma de vida media ( $T_{1/2}$ ); Tomada de Clark, 2015. Der.: Gráfica que describe el decaimiento radioactivo de  ${}^{14}\text{C}$  al comparar la actividad de  ${}^{14}\text{C}$  ( $a_t$ ) que existen conforme transcurre el tiempo, donde se considera 5,730 años como su vida media. La línea sólida indica el decaimiento radioactivo cuando existe una actividad inicial de  ${}^{14}\text{C}$  de 100 pmC, mientras que la línea intermitente lo hace para una actividad inicial de 75 pmC; Tomada de Clark & Fitz, 1997.

Para el año de 1946 es cuando E.C. Anderson, W.F. Libby y demás colegas demuestran la presencia de  ${}^{14}\text{C}$  proveniente de  $\text{CO}_2$  atmosférico, encontrándolo en gas metano extraído de aguas residuales. Tras medir su radioactividad en una pantalla de conteo y determinar una vida media de  $5568 \pm 30$  años (vida media de Libby), Libby y sus colegas se encargaron de desarrollar el método de datación por  ${}^{14}\text{C}$  haciendo uso de carbón orgánico de origen biológico, lo que tuvo gran impacto en la ciencia al poder establecer cronologías de eventos ocurridos en las últimas decenas de miles de años ( $\sim 50,000$ ; Plummer & Glynn, 2013). Posteriormente, Godwin (1962) mejoró la medición de la vida media y por convención internacional se estableció como  $5,730 \pm 40$  años. Mas recientemente, Chiu et al. (2007) llevaron a cabo una revisión de las diferentes mediciones de esta vida media y sugieren que la edad esta subestimada por alrededor de 300 años, sin embargo, la vida media de Godwin es la cifra que se considerada como oficial, mientras que la vida media de Libby continua en uso debido a que los fundamentos de la datación por  ${}^{14}\text{C}$  y sus diferentes tipos de correcciones se llevaron a cabo con su valor.

### 3.4 PRINCIPIOS DE LA DATACIÓN CON ${}^{14}\text{C}$ EN LA NATURALEZA

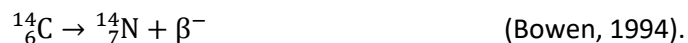
El  ${}^{14}\text{C}$  del planeta se produce de manera natural gracias al flujo de rayos cósmicos provenientes de eventos galácticos e interestelares, como las supernovas. Estos rayos viajan a través del universo hasta alcanzar el planeta Tierra, donde son modulados por el viento solar y por el campo magnético terrestre para después colisionar con las moléculas de la atmosfera superior, las cuales desprenden

neutrones que terminan por reaccionar con el nitrógeno (elemento más abundante de la atmósfera) para producir  $^{14}\text{C}$ :



Después de haber sido producido manera cosmogénica, el  $^{14}\text{C}$  se oxida para formar monóxido de carbono ( $^{14}\text{CO}$ ) y después dióxido de carbono ( $^{14}\text{CO}_2$ ), el cual se mezcla de forma homogénea con la atmósfera, con las aguas meteóricas y con los océanos. Es absorbido por las plantas durante la fotosíntesis y a través de ellas se incorpora en el ciclo biológico e hidrogeológico del planeta. La tasa con la que el  $\text{CO}_2$  atmosférico se mezcla con las distintas esferas del planeta es “relativamente” constante, y es controlada por los rayos cósmicos que llegan al planeta, por el decaimiento radioactivo y por la incorporación del C en los diversos depósitos del planeta (atmósfera, océanos, plantas y organismos; Plummer & Glynn, 2013).

Esto quiere decir que la concentración de  $^{14}\text{C}$  en las plantas y en los animales que las comen (y que también respiran el  $\text{CO}_2$  atmosférico) se mantiene en un nivel constante (“equilibrio secular”) gracias a su continuo intercambio con el medio y a su continuo decaimiento. Este decaimiento es de tipo beta negativo ( $\beta^-$ ) y consiste en la emisión de un electrón ( $e^-$ ) y un antineutrino ( $\bar{\nu}$ ), produciendo la transmutación de un neutrón en un protón:



Cuando la vegetación y los seres vivos mueren dejan de tomar el  $^{14}\text{C}$  de la atmósfera, por lo que su concentración de  $^{14}\text{C}$  empieza a disminuir por el decaimiento radioactivo a un ritmo constante e independiente de factores ambientales y fisicoquímicos, el cual está determinado por su constante de decaimiento ( $\lambda$ ). De esta manera, con el uso de la **Ec. 2** y la **Ec. 4** es posible determinar el tiempo que ha transcurrido desde el momento en que la muestra dejó de enriquecerse con el  $^{14}\text{C}$  atmosférico hasta que fue analizada...

$$t = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \left( \frac{N}{N_0} \right) \quad \text{Ec. 5}$$

... donde  $T_{1/2}$  es la vida media del  $^{14}\text{C}$ ,  $N_0$  es la concentración de  $^{14}\text{C}$  antes de dejar de enriquecerse con  $^{14}\text{C}$  atmosférico y  $N$  es la concentración de  $^{14}\text{C}$  en el momento que se analizó la muestra.

### **3.5 MEDICIÓN DE $^{14}\text{C}$**

Actualmente existen dos métodos que son los que más se ajustan a los estándares modernos para medir la actividad de  $^{14}\text{C}$  en muestras: el conteo de emisiones beta ( $\beta$ ) y la espectrometría de masas con acelerador (AMS). Como su nombre lo indica, el primer método se encarga de detectar y contar las emisiones  $\beta$  producidas por los átomos de  $^{14}\text{C}$  durante un tiempo determinado, de tal manera que la tasa de emisiones  $\beta$  deberá reflejar la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  que existe en la muestra. Por otro lado, el AMS se encarga de medir la relación que existe entre los isótopos de  $^{14}\text{C}$  y alguno de sus isótopos estables ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ó  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ; Bowen, 1994). Para que los resultados sean comparables entre diferentes laboratorios, ambas mediciones deben ser comparadas con las mediciones hechas a una muestra de un estándar internacional.

El conteo de emisiones  $\beta$  se puede llevar a cabo de dos maneras: por conteo proporcional de gas y por conteo de centelleo líquido (método utilizado en esta investigación). Para el conteo

proporcional, la muestra con C se convierte a un gas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  ó  $\text{CH}_4$ ) y se introduce junto a un gas inerte en una cámara de conteo, la cual es atravesada en su centro por un cable con carga que detecta cada emisión  $\beta$ . Para el método del centelleo líquido, la muestra con C debe ser convertida a benceno líquido ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) para después agregarle una sustancia centelleante (usualmente compuesta de fósforo), la cual es estimulada por la emisión de partículas  $\beta$  produciendo una emisión que es detectada por sensores fotoeléctricos. El método del centelleo líquido tiene considerables ventajas sobre el método del conteo proporcional de gas ya que al trabajar con  $\text{C}_6\text{H}_6$ , el cual contiene considerablemente más C que el  $\text{CO}_2$  y unas características ópticas ideales para el centelleo, se requiere una menor cantidad de muestra (Walker, 2005).

Debido a que durante el conteo de emisiones  $\beta$  no se mide directamente la edad, sino la actividad de  $^{14}\text{C}$  en la muestra (la cual se interpreta como un indicador de la edad), siempre existe cierto grado de incertidumbre producido por la naturaleza aleatoria del decaimiento radioactivo y por los errores analíticos del laboratorio. Esta incertidumbre puede ser reducida al aplicar métodos estadísticos en la distribución de las mediciones para ajustarlas a una distribución normal, por lo que la edad resultante deberá ser expresada como una media con un valor de desviación estándar alrededor de ella (Walker, 2005).

### **Contadores de Centelleo Líquido (LSC's)**

La creación de los LSC's comenzó a inicios de los años 1950's, tras la necesidad de detectar la energía ionizante proveniente de los isótopos radiactivos de  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  y  $^{32}\text{P}$  para ser utilizados como trazadores en investigaciones biológicas y biomédicas. Aunque eran avanzados para su tiempo, no podían evitar la radiación de fondo y, por lo tanto, tenían poca resolución al detectar las concentraciones ambientales de los isótopos radioactivos. Su invención y sus mejoras consistieron en el constante desarrollo tecnológico de: la transformación de la muestra en un solvente adecuado para ser analizado (benceno); el descubrimiento de solventes centelleantes; mejoras en los fototubos; e innovaciones en la instrumentación y en el diseño de los recipientes para el conteo (viales), así como en la captura de datos, su validación y su análisis (Polach, H.A., 1992).

Cuando iniciaron los años 1940's se descubrió que la radiación ionizante provoca fluorescencia en ciertos compuestos orgánicos emitiendo pequeñas ráfagas de fotones, estos compuestos son conocidos como centelladores. Al colocar tubos fotomultiplicadores (TFM's), de tal manera que intercepten la emisión de fotones, éstos pueden ser medidos a través de la corriente eléctrica generada en su ánodo, ya que es proporcional a la energía del evento ionizante y es una función del nivel y la energía de la radioactividad. Los primeros LSC's comerciales (1953) consistían en dos TFM's colocados en lados opuestos de una muestra solvente de C (acetileno, etanol, metanol o metilborato), de tal forma que detectaban las emisiones de fotones al mismo tiempo y discriminaba todos los pulsos electrónicos que no se registraban en ambos TFM's dentro de un rango de  $2 \times 10^{-8}$  segundos para tratar de evitar el conteo de emisiones de fondo (Polach, H.A., 1992).

La muestra solvente ideal para la datación a través del método de LSC es el benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), ya que la mayor parte de su peso molecular es C y sus propiedades ópticas benefician la transmisión de luz, lo que la vuelve un excelente solvente para los centelladores. Después de que se perfeccionó la preparación de acetileno a partir de la reacción entre  $\text{CO}_{2(g)}$  y litio, en 1961 se logró sintetizar el benceno a partir del acetileno con un 50% de efectividad a través del uso de un catalizador compuesto por diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) activado, sílice y alúmina. Esto fue mejorado en 1964 al descifrar la

trimerización del acetileno usando metales de transición (e.g. cromo, vanadio), lo cual generaba benceno con una efectividad mayor al 90%. En cuanto a los centelladores, la mayoría de los laboratorios suelen utilizar PPO (2,5-Diphenyloxazole) y POPOP (1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene) como centellador secundario, ambos disueltos en tolueno e incorporados a la muestra de benceno (Polach, H.A., 1992).

Debido a la función del vial, que es contener la muestra solvente con el soluto centellador en el espacio que existe entre los TFM's, las innovaciones en su construcción también han sido importantes para mejorar la calidad del LSC. Se comenzó modificando recipientes estándar de cristal de borosilicato bajo en  $^{40}\text{K}$  a una capacidad de ~10 mL (suficiente para datar de 5 a 9 g de C), que posteriormente fueron mejorados con materiales de teflón, cuarzo y poliacetal, lo que aumentó considerablemente la resolución y la precisión de los conteos (Polach, H.A., 1992).

Debido a que los centelladores son estimulados por cualquier tipo de decaimiento radioactivo (negatrón, positrón, captura electrónica, alfa, gamma, protón, neutrón, rayos cósmicos, etc.), y no solo por el que producen el  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  y  $^{32}\text{P}$ , se emiten fotones que no corresponden al isótopo que se desea analizar. Estas emisiones son parte de lo que se conoce como ruido de fondo, un término utilizado para definir los conteos que registra un LSC cuando se analiza una muestra que no contiene isótopos radioactivos. Las diferentes fuentes que pueden generar estas emisiones son: materiales radioactivos usados en la construcción del LSC, radiación ambiental, interferencia con equipo o material radioactivo cercano al LSC, así como perturbaciones electromagnéticas o estática entre los mismos componentes del LSC. Esta contaminación de fondo se ha reducido considerablemente a través de las continuas implementaciones tecnológicas a sus componentes, como proteger los LSC's con capas de plomo de alto grosor, colocar contadores como guardias alrededor del LSC para determinar la radiación ambiental y corregirla en el conteo, así como la manipulación y almacenamiento de la información a través de software y computadoras.

Los LSC's cuentan con analizadores multicanal que tienen la capacidad de caracterizar la intensidad y el comportamiento de los pulsos, de tal manera que, al conocer el comportamiento y la intensidad del pulso emitido por las radiaciones de diferentes isótopos, el usuario puede modificar los parámetros de su interés y discriminar aquellos que caigan dentro de determinadas ventanas de energía para el estudio de ciertos isótopos en particular.

A finales de los 1960's, el laboratorio de la Universidad de Florida, EE. UU., fue el primer laboratorio moderno en incorporar en un solo sistema los diferentes avances en la técnica de LSC. Desde esos tiempos hasta la actualidad, las mejoras en los LSC's se han ido implementando de acuerdo con las innovaciones tecnológicas, llegando a superar el 95 % de efectividad durante el tratamiento de la muestra y eliminando sustancialmente el ruido de fondo (Polach, H.A., 1992).

### **3.6 CÓMO REPORTAR EDADES DE $^{14}\text{C}$**

Aunque existen muchos detalles al reportar edades de  $^{14}\text{C}$ , lo cual ha causado problemas entre la comunidad internacional, en este trabajo se trata de seguir las convenciones propuestas por Mook & van der Plicht (1999), las cuales están basadas en las recomendaciones hechas por Stuiver & Polach (1977).

La radioactividad absoluta de  $^{14}\text{C}$  en una muestra se representa como las desintegraciones por minuto que ocurren en 1 gr de C ( $^{14}\text{A}_m$  en dpm/gC). Sin embargo, cuando se realiza la medición de

la radioactividad de  $^{14}\text{C}$ , su radioactividad absoluta no suele ser muy importante en los análisis, esto debido a que se desconoce la eficiencia de medición con la que cuentan los dispositivos de diferentes laboratorios.

Para eliminar el error producido por la eficiencia de medición y para obtener resultados comparables entre diferentes laboratorios, es importante comparar la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  de la muestra con la de un estándar internacional de referencia ( $^{14}\text{A}_{\text{ref}}$ ), ya sea que se comparen sus tasas de decaimiento (emisiones  $\beta$  en luminiscencia óptica) o sus relaciones isotópicas ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ó  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  en espectrometría de masas).

Esta comparación se define como relación de radioactividad de  $^{14}\text{C}$ :

$$^{14}\text{a} = \frac{\text{ef. de med.} \times ^{14}\text{A}_m}{\text{ef. de med.} \times ^{14}\text{A}_{\text{ref}}} = \frac{^{14}\text{A}_m}{^{14}\text{A}_{\text{ref}}}$$

$$= \frac{\text{decaimiento de } ^{14}\text{C} \text{ en la muestra}}{\text{decaimiento de } ^{14}\text{C} \text{ en el estándar}} = \frac{\text{relación de } ^{14}\text{C} \text{ en la muestra}}{\text{relación de } ^{14}\text{C} \text{ en el estándar}}$$

Karlen et al. (1966) establecieron el estándar internacional de la radioactividad absoluta del  $^{14}\text{C}$  en equilibrio con la atmósfera ( $^{14}\text{A}_{\text{ref}}$ ), definiendo su valor como: el 95% de la radioactividad absoluta en el  $^{14}\text{C}$  del ácido oxálico NBS (National Bureau of Standards de EE. UU.) que existía en el año de 1950 A.D. ( $^{14}\text{A}_{\text{ox1}}$ ).

$$^{14}\text{A}_{\text{ref}} = 0.95^{14}\text{A}_{\text{ox1}} = 13.56 \pm 0.07 \text{ dpm/gC} = 0.226 \pm 0.001 \text{ Bq/gC}$$

Después de que se agotó este estándar se creó el nuevo ácido oxálico ( $^{14}\text{A}_{\text{ox2}}$ ) del NIST (National Institute of Standards and Technology, antiguamente NBS), que, tras ser medido por distintos laboratorios, se relaciona con  $^{14}\text{A}_{\text{ox1}}$  de la siguiente manera:

$$^{14}\text{A}_{\text{ox2}} = 1.2736 ^{14}\text{A}_{\text{ox1}}$$

Por lo que el valor del estándar internacional se representa como:

$$^{14}\text{A}_{\text{ref}} = \frac{0.95}{1.2736} ^{14}\text{A}_{\text{ox2}} = 0.7459 ^{14}\text{A}_{\text{ox2}} \quad (\text{Kalin, 2000})$$

Aunque existen otros estándares internacionalmente aceptados por la IAEA, se eligió a éste como referencia debido a que es muy cercano a la radioactividad existente en la madera de un árbol del año 1890, el cual fue encontrado en un ambiente libre de  $\text{CO}_2$  fósil y tenía una radioactividad absoluta igual a 13.56 dpm/gC (Clark & Fritz 1997). Debido a estas características, es una buena representación de la radioactividad natural del  $^{14}\text{C}$  en la atmósfera antes de los efectos producidos por los ensayos nucleares y las emisiones de  $\text{CO}_2$  fósil, convencionalmente su valor se conoce como “carbono moderno”. Es importante tomar en cuenta que cualquier datación que se haga con  $^{14}\text{A}_{\text{ref}}$  como referencia, por convención internacional, debe considerar el presente como el año 1950, por lo que la edad obtenida se suele expresar como “antes del presente” (B.P. por sus siglas en inglés). i.e. la datación de una muestra que dejó de compartir oxígeno con la atmósfera en el año 1500 A.D. nos daría un resultado de 450 años B.P., donde el “presente” se considera el año de 1950 A.D.

Otro factor importante que hay que considerar para la correcta medición de la radioactividad del  $^{14}\text{C}$  es el fraccionamiento isotópico, ya que, durante su ciclo de vida, el C pasa de un compuesto a

otro con mucha frecuencia, como cuando el CO<sub>2</sub> es asimilado por las plantas para llevar a cabo la fotosíntesis o cuando hay intercambio de CO<sub>2</sub> entre la atmósfera y el agua. Este fraccionamiento también puede ocurrir al manipular la muestra en el laboratorio, como cuando se lleva a cabo una reacción química incompleta. Estos procesos producen un fraccionamiento importante entre los isótopos de <sup>13</sup>C y <sup>14</sup>C que, de ser ignorado durante la datación por <sup>14</sup>C, haría que dos muestras de la misma edad, pero de composición química distinta, resultaran con edades completamente diferentes (Bowen, 1994).

H. Craig (1954) determinó que el enriquecimiento del <sup>14</sup>C con respecto al <sup>12</sup>C (<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C) debido al fraccionamiento isotópico era casi el doble que el de <sup>13</sup>C con respecto al de <sup>12</sup>C (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C), por lo que fue necesario aplicar una corrección a los valores de <sup>14</sup>C a través de las relaciones de <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, las cuales pueden ser usadas para identificar fuentes de C y las reacciones que existen entre ellas, ya sean orgánicas o inorgánicas (Mook & van der Plicht, 1999). Posteriormente, Saliege & Fontes (1984) determinaron que el factor de fraccionamiento de <sup>14</sup>C es ~2.3 veces más grande que el del fraccionamiento de <sup>13</sup>C (Clark & Fitz, 1997).

Para trabajar con relaciones de <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, el mismo H. Craig, en la década de 1950's, utilizó la estructura interna de un fósil de calcita "*Belemnitella Americana*" encontrado en la formación cretácica "Pee Dee" en Carolina del Sur, EE. UU. Su principal intención fue comparar la relación de <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O del PDB con la de carbonatos marinos y establecer una escala de paleo-temperaturas, creando un nuevo estándar de referencia al cual llamo "PDB". En 1957 lo estableció formalmente como un estándar de referencia internacional para los isótopos de <sup>18</sup>O y <sup>13</sup>C en minerales carbonatados y posteriormente fue adoptado como referencia estándar de <sup>13</sup>C para todos los compuestos de C, como CO<sub>2</sub>, carbono inorgánico disuelto (CID), carbono orgánico disuelto (COD), metano, hidrocarburos, entre otros (Clark & Fritz 1997).

Antes de que se agotara el PDB original, a inicios de los 1980's Irving Friedman y sus colegas lo utilizaron para calibrar una roca de mármol blanco de origen desconocido y volverla un estándar que fue llamado NBS-19. Posteriormente la agencia internacional de energía atómica (IAEA por sus siglas en inglés) estableció un hipotético estándar llamado VPDB, considerado idéntico al PDB original, el cual es la actual referencia mundial para <sup>18</sup>O en carbonatos y para <sup>13</sup>C en general (Clark & Fritz 1997).

La diferencia que existe entre la relación de <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C del estándar (VPDB) y de la muestra analizada (m) se define con la siguiente formula:

$$^{13}\delta = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_m - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{VPDB}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{VPDB}}} \times 1,000$$

Debido a que estas diferencias son muy pequeñas, los valores de <sup>13</sup>δ se multiplican por 1,000 y se expresan en permil (‰), sin embargo, este factor no debe ser considerado en operaciones matemáticas. Es claro que cuando los valores de <sup>13</sup>δ son positivos nos indica que la muestra está más enriquecida en isótopos pesados que el estándar, de manera contraria, cuando los valores son negativos indican un empobrecimiento en isótopos pesados de la muestra respecto al estándar (Gonfiantini, 1981).

Para evitar los errores producidos por el fraccionamiento isotópico, por convención internacional se determinó normalizar los valores de la radioactividad de  $^{14}\text{C}$ , tanto para las muestras como para los estándares, a un valor de  $^{13}\delta = -25\text{‰}$  ( $^{13}\delta_N$ ), el cual es considerado el valor promedio de  $\delta^{13}\text{C}$  de la vegetación tipo C3 (la única excepción de normalización es para la radioactividad del primer estándar del ácido oxálico,  $^{14}\text{A}_{\text{ox1}}$ , el cual debe ser normalizado a un valor de  $^{13}\delta = -19\text{‰}$ ). Para esto, se consideró el estudio del fraccionamiento isotópico del C realizado por Craig (1954) a través del cual se propuso la siguiente fórmula de normalización:

Muestra	Estándar de referencia ( $^{14}\text{A}_{\text{refN}}$ )
$^{14}\text{A}_{mN} = ^{14}\text{A}_m \left[ \frac{1+^{13}\delta_N}{1+^{13}\delta} \right]^2$	$^{14}\text{A}_{\text{ox1N}} = ^{14}\text{A}_{\text{ox1}} \left[ \frac{1+^{13}\delta_N}{1+^{13}\delta} \right]^2$
$= ^{14}\text{A}_m \left[ \frac{0.975}{1+^{13}\delta} \right]^2$	$= ^{14}\text{A}_{\text{ox1}} \left[ \frac{0.981}{1+^{13}\delta} \right]^2$
	$^{14}\text{A}_{\text{ox2N}} = ^{14}\text{A}_{\text{ox2}} \left[ \frac{1+^{13}\delta_N}{1+^{13}\delta} \right]^2$
	$= ^{14}\text{A}_{\text{ox2}} \left[ \frac{0.975}{1+^{13}\delta} \right]^2$

Donde el subíndice N representa la normalización (Mook & van der Plicht, 1999).

Para simplificar el método de datación por  $^{14}\text{C}$  fue necesario hacer algunas suposiciones, como considerar que el valor de la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  en los organismos vivos que están en contacto con la atmósfera ha sido constante en el pasado ( $13.56 \pm 0.07$  dpm/gC) y que es la misma independientemente del lugar geográfico en el que se encuentre. Además de asumir que la muestra solo ha sido afectada por el decaimiento radioactivo del  $^{14}\text{C}$  y no por algún factor externo, como la contaminación de C proveniente de alguna fuente que pueda estar enriquecida o empobrecida en  $^{14}\text{C}$  (Bowen, 1994).

Convencionalmente, en dataciones de enfoque antropológico y geológico, la mayoría de los laboratorios suelen utilizar tres consideraciones importantes para reportar resultados: (1) el uso del estándar internacional para la radioactividad inicial de  $^{14}\text{C}$ , el cual adopta el año de 1950 A.D. como "año cero", (2) la normalización de la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  (tanto para la muestra, como para el estándar) con respecto a  $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ , que, por convención, suele ser el valor representativo del  $\delta^{13}\text{C}$  en la vegetación, y (3) el uso de la "edad media de Libby" (5,568 años) que, aunque se ha determinado una nueva vida media, ésta mantiene congruencia con los primeros avances en el estudio de  $^{14}\text{C}$  (Mook, 2001).

Estas consideraciones nos permiten expresar la **Ec. 5** de la siguiente manera:

$$t = -\frac{5,568}{\ln 2} \ln \left( \frac{^{14}\text{A}_{mN}}{^{14}\text{A}_{\text{refN}}} \right)$$

$$t = -8,033 \ln(^{14}\text{a}_N) \quad \text{Ec. 6}$$

Donde la relación de la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  entre la muestra y el estándar ( $^{14}\text{a}_N$ ) normalmente tiene valores entre 0 y 1, por lo que su valor se suele multiplicar por 100 (%) para evitar valores decimales.

Por esta razón se le conoce como “porcentaje de carbono moderno”, sin embargo, este factor porcentual no debe ser considerado en los cálculos matemáticos. Cuando los valores de la relación de la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  están normalizados ( $^{14}\text{a}_\text{N}$ ), el porcentaje de C moderno se suele representar como “pM” (Cuando  $^{14}\text{A}_{\text{mN}} = ^{14}\text{A}_{\text{refN}}$ , entonces  $^{14}\text{A}_{\text{mN}}/^{14}\text{A}_{\text{refN}} = 100$  pM), mientras que para los no normalizados ( $^{14}\text{a}$ ) se suele representar como “pmC” (Cuando  $^{14}\text{A}_{\text{m}} = ^{14}\text{A}_{\text{refN}}$ , entonces  $^{14}\text{A}_{\text{m}}/^{14}\text{A}_{\text{refN}} = 100$  pmC). En ocasiones esta relación resulta mayor que 1 y obtenemos edades negativas, lo que suele indicar que la muestra fue contaminada con C post-1950 (Mook & van der Plicht, 1999).

Aunque con las consideraciones vistas hasta ahora, la aplicación de la **Ec. 6** hizo que las primeras dataciones con  $^{14}\text{C}$  realizadas por Arnold & Libby (1951) tuvieran una buena aproximación a las edades de los registros históricos, con análisis posteriores los investigadores se dieron cuenta que las suposiciones eran equivocadas, ya que descubrieron que han existido variaciones importantes en el  $^{14}\text{C}$  atmosférico, las cuales producen errores considerables al momento de aplicar el método de datación. El estudio de estas variaciones ha sido posible gracias al análisis del crecimiento de anillos en los troncos de los árboles (dendrocronología), ya que cada año los árboles forman un nuevo tejido de madera en forma de anillo alrededor de su tronco, el cual evita que la estructura interna absorba nuevo  $\text{CO}_2$  atmosférico. Estos anillos pueden ser analizados para medir su actividad de  $^{14}\text{C}$  y así registrar las variaciones que han existido durante cada año de vida del árbol (Bowen, 1994).

El primero en demostrar tales variaciones fue el investigador Hans Eduard Suess en 1955, al observar que la actividad de  $^{14}\text{C}$  en la dendrocronología del siglo XX era considerablemente menor a la de siglos anteriores, lo que fue atribuido a  $\text{CO}_2$  empobrecido en  $^{14}\text{C}$ , producto de los combustibles fósiles originados tras la revolución industrial. Éste llamado “efecto Suess” fue opacado después de 1945, tras el inicio de las primeras detonaciones nucleares, los cuales produjeron grandes cantidades de isótopos radioactivos (como el  $^{14}\text{C}$ ) que fueron liberados a la atmósfera. Otro efecto similar fue descubierto en 1958 por el investigador holandés Hessel de Vries, quien observó cambios sistemáticos en la actividad del  $^{14}\text{C}$  atmosférico a través de los siglos, lo cual se veía reflejado en la dendrocronología de árboles antiguos. Estos cambios fueron adjudicados principalmente a las variaciones que existen en el viento solar y en el campo magnético terrestre, los cuales modifican el flujo de rayos cósmicos que llegan al planeta. Este fenómeno ahora es conocido como “efecto de Vries” (Bowen, 1994).

Debido a estas variaciones históricas en el  $\text{CO}_2$  atmosférico, las edades convencionales obtenidas a través de la **Ec. 6** (edades de radiocarbono), no coinciden con las edades verdaderas de las muestras. Para hacer esta conversión es importante aplicar los diferentes métodos de calibración que se han desarrollado desde los inicios de la datación con  $^{14}\text{C}$ , los cuales aprovechan la dendrocronología para conocer la variación de la radioactividad del  $^{14}\text{C}$  en la atmósfera con el paso de los años, sin embargo, su capacidad de calibración solo se ha podido extender hasta un poco más de 12,000 años hacia el pasado. La más reciente curva de calibración, INTCAL13 (Reimer et al., 2013), está basada principalmente en los avances de la dendrocronología, pero para superar sus límites también se complementa con la serie de decaimiento del uranio en estudios de fósiles, corales, espeleotemas, foraminíferos y diferentes estructuras sedimentarias, así como de métodos estadísticos que permiten ampliar la calibración hasta más de 45,000 años (Walker, 2005).



Al aplicar la calibración en las edades de  $^{14}\text{C}$ , hay que tomar en cuenta que la incertidumbre implícita en la medida de su radioactividad se expresa en términos probabilísticos, por lo que al estimar su edad calendarizada esta debe ser expresada en términos de  $1\sigma$  (68% de probabilidad), o preferentemente en  $2\sigma$  (95.4% de probabilidad), de tal manera que al usar la curva de calibración la edad que resulta se expresa como un rango y no como un valor específico. También es importante considerar que, durante grandes intervalos de tiempo, existen variaciones drásticas en la curva de calibración, las cuales, al ser transformadas en edades calendarizadas, pueden brindar más de un resultado. Por lo tanto, aunque a través de la calibración de las edades de  $^{14}\text{C}$  se pueden obtenerse edades muy aproximadas a las reales, aún sigue siendo una herramienta con cierto grado de incertidumbre, por lo que se debe ser usada con precaución (Walker, 2005).

### **3.7 $^{14}\text{C}$ EN AGUA SUBTERRÁNEA.**

Bajo el principio de que cualquier compuesto que contenga C derivado del  $\text{CO}_2$  atmosférico puede ser datado por  $^{14}\text{C}$  después de haber dejado de intercambiar C con el medio, es posible aplicar el método de datación al agua subterránea. Los principales medios a través de los cuales el  $^{14}\text{C}$  se incorpora al ciclo hidrogeológico son: (1) el intercambio gaseoso entre el  $\text{CO}_2$  atmosférico y el agua, que al diluirse produce la formación y disociación del ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ); (2) por la actividad biológica de las plantas, las cuales despiden  $\text{CO}_2$  de sus raíces que después se disuelve con el agua; (3) por la actividad de los microorganismos que, al descomponer la materia orgánica, también producen  $\text{CO}_2$  que terminara disuelto en el agua; y (4) por la disolución de minerales que puedan influenciar la radioactividad del  $^{14}\text{C}$  en el agua (Kalin, 2000).

Tras infiltrarse en el subsuelo y llegar a los mantos acuíferos, el C del agua subterránea se aísla del enriquecimiento del suelo y de la atmósfera, por lo que comienza su decaimiento. Su carbono total disuelto (CTD) se compone por carbono inorgánico disuelto ( $\text{CID} = \text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ), carbono orgánico disuelto (COD = ácidos fúlvicos, ácidos húmicos, aminoácidos, proteínas, entre otros) y metano disuelto ( $\text{CH}_4$ ; Han & Plummer, 2016), las proporciones de estas fuentes de C suelen ser diferentes según las condiciones hidrogeológicas del sitio, pero normalmente la mayor cantidad de C en el agua subterránea se encuentra en el CID (Aravena et al., 1995). Las diferentes especies de carbonatos disueltos en el agua subterránea pueden ser precipitados en un carbonato insoluble, al que después se le pueden aplicar las técnicas convencionales de  $^{14}\text{C}$  (Wigley, 1975).

Debido a los procesos geoquímicos que sufre el C al incorporarse en el agua subterráneas durante su recorrido por la zona no saturada como por la saturada, su C puede proceder de diferentes fuentes, lo que hace que su datación por  $^{14}\text{C}$  sea considerada una de las aplicaciones más complicadas y dudosas de este método (Mook, 1992). Desde que se llevaron a cabo los primeros intentos para ampliar el método de datación por  $^{14}\text{C}$  a aguas subterráneas (los cuales fueron realizados en la década de 1950's por el físico alemán Karl Otto Münnich haciendo uso del CID en el agua) hasta el día de hoy, han existido grandes avances tanto en la aplicación del método como en las técnicas de muestreo y análisis del  $^{14}\text{C}$ . Sin embargo, su aplicación en el agua subterránea continúa siendo todo un reto debido a la dificultad que implica conocer el contenido de C disuelto inicial del área de recarga ( $^{14}\text{C}_0$ ) y los procesos fisicoquímicos que pudieron haber alterado su contenido de  $^{14}\text{C}$  durante su recorrido por el subsuelo (Plummer & Glynn, 2013).

En este proyecto, con la finalidad de datar e interpretar el flujo del agua subterránea en la alcaldía de Iztapalapa, se precipitará el contenido de CID en diferentes pozos para después medir su

radioactividad de  $^{14}\text{C}$  ( $A_{\text{CID}}$ ), por lo tanto, es importante considerar las diferentes reacciones geoquímicas y procesos hidráulicos que afectan su contenido de  $^{14}\text{C}$  durante su proceso de recarga (Geyh, 2000). Tales reacciones químicas pueden ocurrir con distintas fuentes de  $\text{CO}_2$ , como las provenientes del suelo, de la oxidación de materia orgánica, de la oxidación del metano o de procesos magmáticos y tectónicos (Han & Plummer, 2016). Los procesos hidráulicos podrían incluir la mezcla de aguas antiguas con aguas modernas, la dispersión hidrodinámica durante la trayectoria de flujo, los procesos de difusión producidos por la matriz del acuífero o por sus capas confinantes, así como las infiltraciones desde otros acuíferos o de aguas superficiales (Plummer & Glynn, 2013). Todos los procesos anteriormente mencionados son capaces de fraccionar y diluir el contenido isotópico de  $^{14}\text{C}$  en el CID, ya sea que se diluya con C antiguo (empobrecido en  $^{14}\text{C}$ ) o con C moderno (enriquecido con cantidades significativas de  $^{14}\text{C}$ ; Fontes & Garnier, 1979), por esta razón es importante conocer a detalle cómo es que se llevan a cabo estos procesos para después poder describir en qué consisten los diferentes métodos de corrección que existen para determinar la radioactividad inicial del CID.

Si al hablar de la evolución del C en el agua subterránea tomamos como punto de referencia el momento en el que el C se aísla de la superficie y de la atmósfera para comenzar a decaer, es importante advertir que, tanto antes como después de ese momento, la radioactividad del  $^{14}\text{C}$  puede ser diluida por los distintos factores mencionados anteriormente. Al tomar esto en cuenta, la evolución del CID se puede considerar limitada por dos condiciones (Wigley, 1975): la condición de “sistema abierto”, en la que existe un constante suministro de  $\text{CO}_2$  gaseoso ( $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ) del suelo (o de la atmósfera) que está en equilibrio químico e isotópico con el CID del agua; y la condición de “sistema cerrado”, en la que el agua alcanza la zona saturada y se aísla del  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  superficial. Aunque en la realidad la mayoría de los escenarios son parcialmente abiertos, ya que comienzan en un sistema abierto que se convierte en un sistema cerrado después de alcanzar la zona saturada.

En el caso del CID ( $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ), su evolución en el agua subterránea comienza a con la infiltración del agua meteórica a través de los suelos, sedimentos y rocas. El  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  del suelo es producido por las raíces de las plantas durante su proceso de respiración y por los microorganismos que degradan la materia orgánica, para después ser hidratado ( $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ) e incorporado al ciclo hidrogeológico. Una parte del  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  se disuelve y reacciona con las moléculas de agua para producir ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ ) que posteriormente intemperiza los minerales de rocas y sedimentos, lo que produce una disociación del  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$  en  $\text{HCO}_3^-$  y después en  $\text{CO}_3^{2-}$ . Estos procesos de disociación controlan y amortiguan la acidez del agua de recarga, reflejándose en un aumento del pH durante su trayectoria de flujo y cambiando la especie de carbonato dominante en el CID (Fig. 13).

Entre mayor sea la presión parcial de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) en el suelo, el agua que se infiltra tendrá un pH menor y una acidez con una mayor capacidad de disolver minerales. Aunque la producción de arcillas a través del intemperismo de rocas cristalinas con silicatos amortigua la acidez del agua, su tasa de disolución es tan lenta que su influencia es mucho menor que la de la calcita, sin embargo, la disolución de carbonatos también se puede llevar a cabo en acuíferos de silicatos, esto porque la calcita puede originarse entre fracturas por procesos metamórficos o hidrotermales, en forma de granos, o como cementante en acuíferos aluviales (Clark & Fitz, 1997). Por estas razones la disolución de calcita es la reacción amortiguante más efectiva responsable de controlar el pH y el equilibrio entre las diferentes especies de carbonatos del CID (Clark & Fitz, 1997). Por lo tanto, entre

mayor sea el valor de  $P_{CO_2}$  mayor será la cantidad de minerales disueltos y consecuentemente de CID en el agua subterránea. En comparación, se considera que la atmósfera (el menor reservorio global de C) tiene un valor promedio de  $P_{CO_2}$  de  $10^{-3.5}$  bar, mientras que los suelos tienen concentraciones de  $CO_2$  de 10 a 100 veces mayores, alcanzando valores entre  $10^{-3}$  y  $10^{-1}$  bar (Clark & Fitz, 1997).

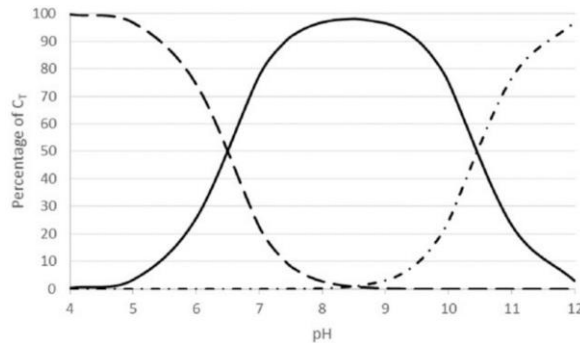
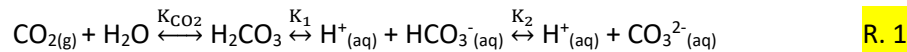


Fig. 13. Distribución de las diferentes especies de carbonatos en función del porcentaje de CID y del pH del agua. Los valores fueron calculados con agua libre de sales disueltas a  $10^{\circ}C$ .  $CO_{2(aq)}$ : línea discontinua;  $HCO_{3^{-}(aq)}$ : línea continua;  $CO_{3^{2-}(aq)}$ : líneas y puntos. Tomada de Han & Plummer, 2016.

La reacción que describe la evolución de las diferentes especies de carbonatos en el CID es la siguiente:



Donde  $K_{CO_2}$ ,  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de equilibrio entre las diferentes especies, las cuales son dependientes de la temperatura (en unidades Kelvin) y cuyo valor ha sido determinado experimentalmente por Plummer & Busenberg (1982) a través de las siguientes formulas:

$$\log K_{CO_2} = 108.3865 + 0.01985076 * T - \frac{6919.53}{T} - 40.45154 * \log T + \frac{669365}{T^2}$$

$$\log K_1 = -356.3094 - 0.06091964 * T + \frac{21834.37}{T} + 126.8339 * \log T - \frac{1684915}{T^2}$$

$$\log K_2 = -107.8871 - 0.03252894 * T + \frac{5151.79}{T} + 38.92561 * \log T - \frac{563713.9}{T^2}$$

Las concentraciones termodinámicas de las especies de carbonatos que existen en determinada muestra de agua, es decir sus actividades (concentraciones que toman en cuenta la salinidad o fuerza iónica que existe en el agua;  $[H_2CO_3]$ ,  $[HCO_3^-]$  y  $[CO_3^{2-}]$ ), así como su pH ( $= -\log [H^+]$ ) y su valor de  $P_{CO_2}$ , se relacionan con las constantes de equilibrio a través de las siguientes formulas:

$$K_{CO_2} = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

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

Estas fórmulas definen la distribución de las diferentes especies en el CID de acuerdo con su pH (Fig. 13) y, si se conocen los valores de pH y de las concentraciones de los iones mayores y se determina la actividad de  $HCO_3^-$  (mol/L), pueden ser utilizadas para determinar la concentración total de CID y el valor de  $P_{CO_2}$  (bar).

Eh (V)	Redox Pair	Reaction	
0.9	$O_2/H_2O$	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	Respiration
0.6	$NO_3^-/N_2$	$CH_2O + \frac{4}{5} NO_3^- + \frac{4}{5} H^+ \rightarrow \frac{2}{5} N_2 + CO_2 + \frac{7}{5} H_2O$	Denitrification
0.3	$MnO_2/Mn^{2+}$	$CH_2O + 2MnO_2 + 4H^+ \rightarrow CO_2 + 2Mn^{2+} + 3H_2O$	Mn reduction
0	$NO_3^-/NH_4^+$	$CH_2O + \frac{1}{2} NO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2} NH_4^+ + H_2O$	Ammonification
-0.3	$Fe(OH)_3/Fe^{2+}$	$CH_2O + 4Fe(OH)_3 + 8H^+ \rightarrow CO_2 + 4Fe^{2+} + 11H_2O$	Fe reduction
	$SO_4^{2-}/H_2S$	$CH_2O + \frac{1}{2} SO_4^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} H_2S + HCO_3^-$	Sulphate reduction
	$CO_2/CH_4$	$2 CH_2O \rightarrow CO_2 + CH_4$	Methanogenesis

Fig. 14. Secuencia de las principales reacciones redox que involucran carbón orgánico en aguas subterráneas con pH neutro según su valor de potencial Eh. Tomada de Clark & Fitz, 1997.

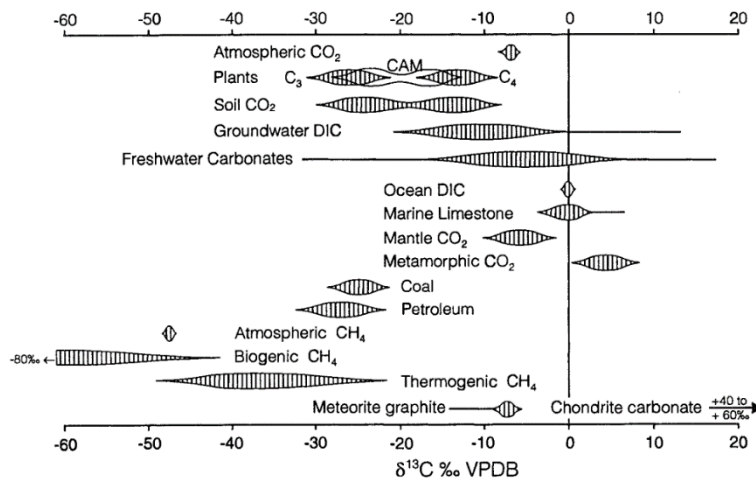


Fig. 15. Rangos de valores de  $\delta^{13}C$  para diferentes compuestos de C en la naturaleza. Tomada de Clark & Fitz, 1997.

Al mismo tiempo que evoluciona el CID, una parte de la materia orgánica que se encuentra en los suelos puede ser disuelta e incorporada al flujo de agua subterránea como COD, el cual será inicialmente oxidado por bacterias aeróbicas que consumen  $O_2$ . Si el COD es consumido antes que el  $O_2$ , las condiciones redox del sistema solo continuaran evolucionando si existe otro donador de electrones (minerales de Fe, S, etc.), de lo contrario, si el COD persiste en el agua subterránea hasta alcanzar las condiciones de un sistema cerrado y aislarse de la influencia del  $O_2$  atmosférico, éste podrá ser consumido por bacterias anaeróbicas que utilizan como receptores de electrones a los  $NO_3^-$ , Oxihidróxidos- $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$ , etc. (Fig. 14). También pueden ocurrir reacciones metanogénicas

que incorporan C al CTD. La evolución redox es acompañada por reacciones de disolución y precipitación de minerales, lo cual afecta el balance de masas de los sólidos disueltos y la distribución isotópica (Clark & Fitz, 1997). La participación de bacterias en la evolución del C del agua subterránea no solo es importante porque aceleran reacciones que sin su presencia no se podrían llevar a cabo, sino que son isotópicamente selectivas produciendo fraccionamientos isotópicos característicos, lo cual se ve reflejado en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de diferentes reservorios de C (Fig. 15).

### 3.8 EVOLUCIÓN ISOTÓPICA DEL C EN EL AGUA SUBTERRÁNEA

Debido a su amplia variación de valores en diferentes reservorios de C, el isótopo de  $^{13}\text{C}$  es un excelente trazador que nos puede indicar el origen de los carbonatos del agua subterránea. De manera general, su evolución puede representarse ilustrativamente a través de la Fig. 16.

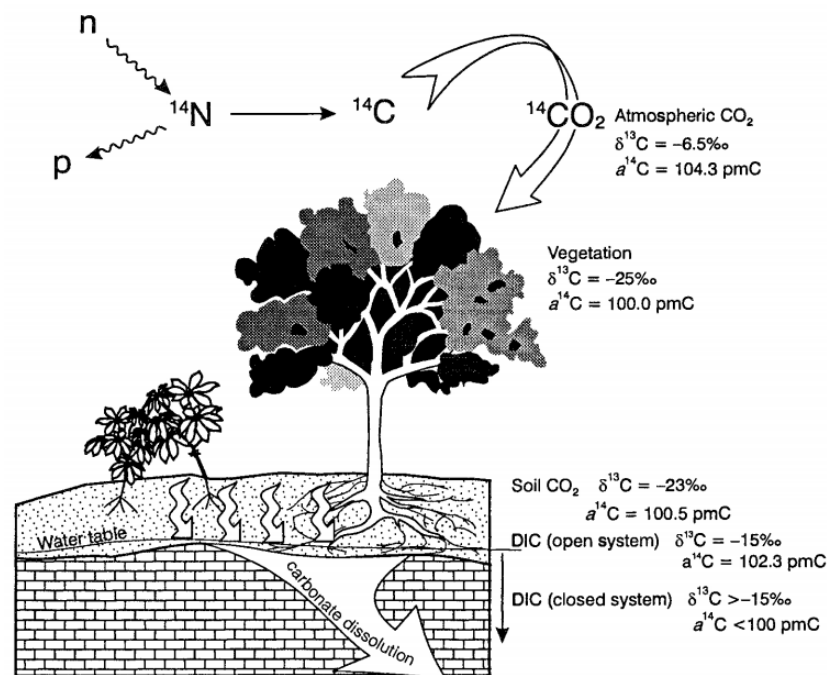


Fig. 16. Valores de  $^{14}\text{C}$  y de  $^{13}\text{C}$  en el camino que recorre el  $\text{CO}_2$ , lo cual refleja el fraccionamiento que produce la fotosíntesis, la respiración de las raíces en los suelos y la disolución del agua subterránea. Tomada de Clark & Fitz, 1997.

Podemos considerar que la evolución del DIC y de su valor de  $\delta^{13}\text{C}$  inician a partir del  $\text{CO}_2$  atmosférico. Este  $\text{CO}_2$  tiene un valor promedio de  $\sim -6.5\text{‰}$  (aunque las emisiones modernas de combustibles fósiles pueden volverlo más negativo) y es consumido por la vegetación a través de la fotosíntesis, cuyo proceso produce un considerable fraccionamiento isotópico de  $^{13}\text{C}$ . El valor de  $\delta^{13}\text{C}$  después de este fraccionamiento depende del tipo de fotosíntesis que se lleve a cabo, ya que se han distinguido tres tipos: C3 (Calvin), C4 (Hatch-Slack) y CAM (Crasuláceas de Metabolismo Ácido).

Las plantas de tipo C3 suelen tener valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre  $-24$  y  $-30\text{‰}$  con un promedio de  $\sim -27\text{‰}$  (Vogel, 1993), y abundan en los ecosistemas terrestres siendo el 85% de las especies. Son dominantes en bosques tropicales, la vegetación nativa de lugares templados y con latitud alta es casi exclusiva de tipo C3, y algunos cultivos que son de este tipo son trigo, centeno, cebada,

legumbres, algodón, tabaco, tubérculos y pastos silvestres (Clark & Fitz, 1997). Las plantas tipo C4 tienen valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de entre -10 y -16 ‰ con un valor promedio de  $\sim$ -12.5 ‰ (Vogel, 1993), representan menos del 5 % de la vegetación, pero son dominantes en ecosistemas abiertos y calientes como en pastizales templados y tropicales, además, algunos cultivos de tipo C4 incluyen caña de azúcar, maíz y sorgo (Clark & Fitz, 1997). Las plantas tipo CAM son alrededor del 10 % de la vegetación y son dominantes en ecosistemas desérticos con plantas cactáceas, tienen la capacidad de funcionar como plantas tipo C3 durante el día y como tipo C4 durante la noche, por lo que sus valores de  $\delta^{13}\text{C}$  abarcan un rango de valores intermedios entre estos dos tipos (Fig. 16; Clark & Fitz, 1997). Sin embargo, es importante considerar que, debido a la diferencia de presión que existe entre los suelos y la atmósfera, se presenta un fraccionamiento isotópico del  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  en el suelo producto de su desgasificación que enriquece su valor de  $\delta^{13}\text{C}$  alrededor de 4 ‰ (Cerlin et al., 1991), por lo que los valores promedio de  $\delta^{13}\text{C}$  para los suelos con plantas tipo C3 y C4 serían de  $\sim$ -23 y  $\sim$ -9 ‰, respectivamente.

Una vez que el agua se infiltra y disuelve el  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  del suelo, que posteriormente será disociado, la distribución resultante entre éste y las diferentes especies de carbonatos del CID determinará el valor de pH y de  $\delta^{13}\text{C}$  en el agua subterránea, ya que existe un importante fraccionamiento isotópico ( $\epsilon$ ) entre cada una de estas componentes y la calcita presente en la recarga, el cual es representado ilustrativamente a través de la Fig. 17.

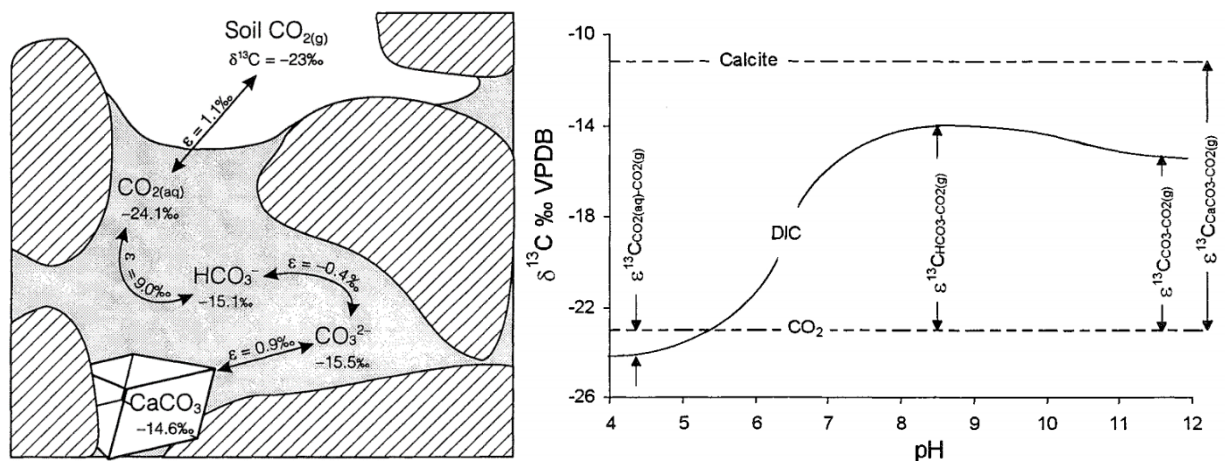


Fig. 17. Izq. Fraccionamiento de  $^{13}\text{C}$  durante el intercambio de C que ocurre entre el  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ , el CID y la calcita en equilibrio a  $25^\circ\text{C}$ . Para que exista el equilibrio isotópico se asumen condiciones de equilibrio geoquímico y de saturación de calcita. Der. Valor de  $\delta^{13}\text{C}$  en el CID según la proporción de cada una de sus especies de C, lo cual se refleja en su valor de pH (Fig. 13). Tomadas de Clark & Fitz, 1997.

El valor de estos fraccionamientos es dependiente de la temperatura y cada uno de ellos ha sido determinado experimentalmente, siendo representados a través de las siguientes fórmulas:

$$\epsilon_{\text{CO}_{2(\text{g})}-\text{CO}_{2(\text{aq})}} = \frac{373}{T} - 0.19 \quad (\text{Vogel et al., 1970b})$$

$$\epsilon_{\text{CO}_{2(\text{g})}-\text{HCO}_3^-} = -\frac{9552}{T} + 24.1 \quad (\text{Mook et al., 1974})$$

$$\epsilon_{\text{CO}_{2(\text{g})}-\text{CO}_3^{2-}} = -\frac{9037}{T} + 22.73 \quad (\text{Mook et al., 1974})$$

$$\epsilon_{\text{CO}_{2(\text{aq})}-\text{HCO}_3^-} = -\frac{9866}{T} + 24.12 \quad (\text{Mook et al., 1974})$$

$$\varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}-\text{HCO}_3^-} = -\frac{867}{T} + 2.52 \quad (\text{Thode et al., 1965})$$

$$\varepsilon_{\text{cal}-\text{HCO}_3^-} = -\frac{4232}{T} + 15.1 \quad (\text{Mook, 1986})$$

Donde T es la temperatura en unidades Kelvin y  $\varepsilon_{i-j}$  representa los factores de enriquecimiento isotópico entre dos especies diferentes i y j ( $\varepsilon_{i-j} \approx \delta^{13}\text{C}_i - \delta^{13}\text{C}_j \approx -\varepsilon_{j-i}$ ;  $\varepsilon_{i-l} \approx \varepsilon_{i-j} + \varepsilon_{j-k} + \varepsilon_{k-l}$ ).

Para describir la evolución isotópica del CID en el agua subterránea, Han & Plummer (2016) proponen ordenarla en cuatro pasos: (1) la disolución del  $\text{CO}_{2(g)}$  con el agua en infiltración; (2) la producción de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) por la interacción con minerales carbonatados en la zona no saturada; (3) el fraccionamiento isotópico del C en condiciones de “sistema abierto” producido por la interacción del  $\text{CO}_{2(g)}$  y el agua; y (4) el fraccionamiento isotópico del C en condiciones de “sistema cerrado” producido por la interacción del agua-roca en la zona saturada.

### 3.8.1 DISOLUCIÓN DEL $\text{CO}_{2(g)}$ CON LA INFILTRACIÓN DEL AGUA

Normalmente, dependiendo del tipo de roca y del suelo con el que interactúa, el agua subterránea tiene un pH de entre 6 y 8.5 (Clark & Fitz, 1997), por lo que, según se observa en la Fig. 13, dentro de este rango la cantidad de  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  en el CID es casi despreciable, de tal forma que se puede considerar que  $\text{CID} \approx \text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$  (Han & Plummer, 2016).

La composición isotópica del carbono del  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  en equilibrio con el  $\text{CO}_{2(g)}$ ,  $a_1$ , puede ser calculada por:

$$\delta^{13}\text{C}_{a1} = \delta^{13}\text{C}_g + (\varepsilon_{\text{CO}_{2(\text{aq})}-\text{CO}_{2(g)}}) \left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_g}{1000}\right) \approx \delta^{13}\text{C}_g + \varepsilon_{\text{CO}_{2(\text{aq})}-\text{CO}_{2(g)}} \quad \text{Ec. 7}$$

$$^{14}\text{C}_{a1} = ^{14}\text{C}_g \left(1 + \frac{2\varepsilon_{\text{CO}_{2(\text{aq})}-\text{CO}_{2(g)}}}{1000}\right) \approx ^{14}\text{C}_g + 0.2 \varepsilon_{\text{CO}_{2(\text{aq})}-\text{CO}_{2(g)}} \quad \text{Ec. 8}$$

(Han & Plummer, 2016)

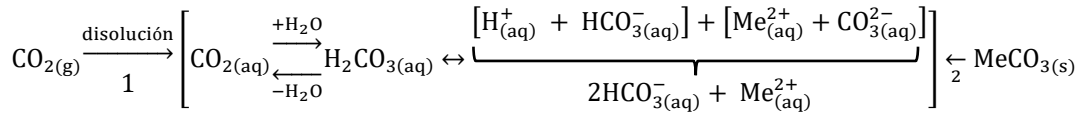
Donde el factor  $0.2\varepsilon_{\text{CO}_{2(\text{aq})}-\text{CO}_{2(g)}}$  es utilizado para representar el fraccionamiento isotópico determinado por Craig (1954), que establece que el fraccionamiento isotópico del  $^{14}\text{C}$  con respecto al  $^{12}\text{C}$  ( $\varepsilon^{14}$ ) es casi el doble que el de  $^{13}\text{C}$  con respecto al de  $^{12}\text{C}$  ( $\varepsilon^{13}$ ;  $\varepsilon^{14} = 2\varepsilon^{13}$ ), por lo tanto, debido a que el valor de  $\varepsilon$  se representa en permil (‰) y el valor de  $^{14}\text{C}$  se representa en pmC (%), se termina expresando como  $0.2\varepsilon_{\text{CO}_{2(\text{aq})}-\text{CO}_{2(g)}} \left(\frac{2\varepsilon_{\text{CO}_{2(\text{aq})}-\text{CO}_{2(g)}}}{1000}\right) \times 100$ ; Mook, 1976). Aunque, como se mencionó anteriormente, también podría utilizarse el factor de fraccionamiento de Saliege & Fontes (1984;  $\varepsilon^{14} = 2.3\varepsilon^{13}$ ).

En algunas ocasiones, por simplificación, se suele considerar que  $0.2\varepsilon_{\text{CO}_{2(\text{aq})}-\text{CO}_{2(g)}} \ll ^{14}\text{C}_g$ , lo que resulta en:

$$^{14}\text{C}_{a1} \approx ^{14}\text{C}_g \quad (\text{Han \& Plummer, 2016})$$

### 3.8.2 PRODUCCIÓN DE BICARBONATO ( $\text{HCO}_3^-$ ) POR LA INTERACCIÓN AGUA-ROCA EN LA ZONA NO SATURADA

Ya que los suelos son producto del intemperismo de las rocas, muchas veces la zona no saturada suele contener minerales con carbonatos, los cuales reaccionan con el  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$  para producir  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  a través de la siguiente reacción (R. 2):



Donde Me es normalmente Ca o Mg y el subíndice s representa el estado sólido. Si asumimos que las sub-reacciones 1 y 2 son irreversibles, es decir, que la cantidad de  $\text{CO}_2(\text{g})$  es limitada y que los carbonatos del suelo una vez disueltos no vuelven a precipitarse, los productos de esta reacción serán principalmente  $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$  y  $\text{CO}_2(\text{aq})$  en pequeñas cantidades, aunque también podría haber  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  y  $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$  en cantidades mínimas (Han & Plummer, 2016).

De la reacción anterior se puede observar que una mitad del  $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$  producido proviene del  $\text{CO}_2(\text{g})$  del suelo y la otra mitad de carbonatos sólidos, por lo que la composición isotópica del carbono en el CID resultante sería:

$$\begin{aligned} \delta^{13}\text{C}_0 &= \left(\frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T}\right)\delta^{13}\text{C}_{a1} + 0.5\left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right)\delta^{13}\text{C}_{a1} + 0.5\left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right)\delta^{13}\text{C}_s \\ \delta^{13}\text{C}_0 &= \left(\frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T}\right)\delta^{13}\text{C}_{a1} + 0.5\left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right)(\delta^{13}\text{C}_{a1} + \delta^{13}\text{C}_s) \end{aligned} \quad \text{Ec. 9}$$

$$\begin{aligned} {}^{14}\text{C}_0 &= \left(\frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T}\right){}^{14}\text{C}_{a1} + 0.5\left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right){}^{14}\text{C}_{a1} + 0.5\left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right){}^{14}\text{C}_s \\ {}^{14}\text{C}_0 &= \left(\frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T}\right){}^{14}\text{C}_{a1} + 0.5\left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right)({}^{14}\text{C}_{a1} + {}^{14}\text{C}_s) \end{aligned} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde el subíndice T representa la concentración total del CID  $\approx \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ , mientras que el subíndice 0 representa la concentración en el momento en el que el CID se aísla del  $\text{CO}_2$  del suelo y el  ${}^{14}\text{C}$  comienza a decaer, es decir, el momento de la actividad de C inicial que se busca a través del ajuste de la modelación hidrogeoquímica (Han & Plummer, 2016).

En muchos de los casos, la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  en el agua subterránea es mucho mayor que la de  $\text{CO}_2$  ( $C_{\text{CO}_2(\text{aq})} \ll C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}$ ; i.e.  $\frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T} \approx 0$  y  $\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T} \approx 1$ ), por lo que, si se considera que los minerales con carbonatos tienen una actividad nula de  ${}^{14}\text{C}$  debido a su antigua formación ( ${}^{14}\text{C}_s \approx 0$ ), la composición isotópica del CID en condiciones como esta sería...

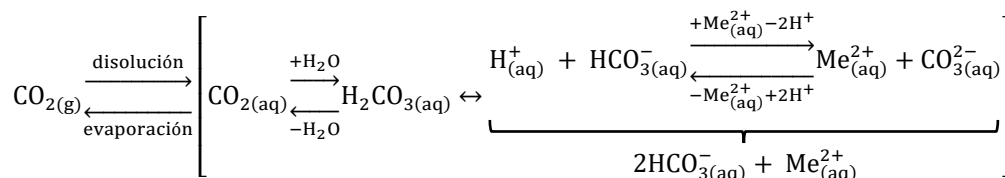
$$\delta^{13}\text{C}_0 \approx 0.5(\delta^{13}\text{C}_{a1} + \delta^{13}\text{C}_s)$$

$${}^{14}\text{C}_0 \approx 0.5{}^{14}\text{C}_{a1}$$

(Han & Plummer, 2016)

### 3.8.3 EL FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO DEL C EN CONDICIONES DE "SISTEMA ABIERTO" PRODUCIDO POR LA INTERACCIÓN DEL $\text{CO}_2(\text{g})$ Y EL AGUA

Después de ocurrida la reacción R. 2 es posible que continúe un importante intercambio con el  $\text{CO}_2(\text{g})$  del suelo a través de la reacción (R. 3):





Con el paso del tiempo el  $\text{HCO}_3^-$ (aq) comenzara a intercambiar carbón con el  $\text{CO}_2$ (g) del suelo, y si el tiempo es lo suficientemente largo ambos alcanzaran el equilibrio. En ese punto, a2, la composición isotópica del C en el  $\text{HCO}_3^-$ (aq) sería:

$$\delta^{13}\text{C}_{a2} = \delta^{13}\text{C}_g - \epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3(\text{aq})} \quad \text{Ec. 11}$$

$$^{14}\text{C}_{a2} = ^{14}\text{C}_g - 0.2\epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3(\text{aq})} \approx ^{14}\text{C}_g \quad \text{Ec. 12}$$

(Han & Plummer, 2016)

Al tomar en cuenta que durante la reacción R. 3 tanto el  $\text{CO}_2$ (aq) como el  $\text{HCO}_3^-$ (aq) están en equilibrio con el  $\text{CO}_2$ (g) del suelo, podemos usar las Ec. 7, Ec. 8, Ec. 9 y Ec. 10 para determinar la composición isotópica del carbono en el CID resultante ( $\text{CID} \approx \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ ); sin considerar el  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  ni el  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  por sus mínimas concentraciones):

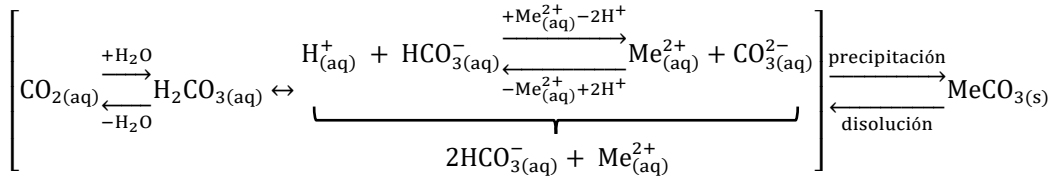
$$\delta^{13}\text{C}_{a3} = \left(\frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T}\right)(\delta^{13}\text{C}_g + \epsilon_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{CO}_2(\text{g})}) + \left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right)(\delta^{13}\text{C}_g - \epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3(\text{aq})}) = \delta^{13}\text{C}_0$$

$$^{14}\text{C}_{a3} = \left(\frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T}\right) (^{14}\text{C}_g + 0.2\epsilon_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{CO}_2(\text{g})}) + \left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right) (^{14}\text{C}_g - 0.2\epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3(\text{aq})}) = ^{14}\text{C}_0 \approx ^{14}\text{C}_g$$

El punto en el que el  $\text{CO}_2$ (aq) junto al  $\text{HCO}_3^-$ (aq) alcanzan el equilibrio con el  $\text{CO}_2$ (g) del suelo está representado con el punto A3 en el diagrama de Han & Plummer (2016, Fig. 19).

### 3.8.4 EL FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO DEL C EN CONDICIONES DE "SISTEMA CERRADO" PRODUCIDO POR LA INTERACCIÓN DEL AGUA-ROCA EN EL ACUÍFERO

Tras aislarse del  $\text{CO}_2$ (g) del suelo, el sistema adopta las condiciones de "sistema cerrado" y el CID puede continuar intercambiando C si se encuentra expuesto a carbonatos solidos dentro del acuífero, lo que se representa a través de la reacción (R. 4):



Conforme se lleva a cabo esta reacción, el C del  $\text{CO}_2$ (aq) y del  $\text{HCO}_3^-$ (aq) reaccionará de manera reversible con los carbonatos solidos ( $\text{MeCO}_3(\text{s})$ ) a través de la disolución y la precipitación, por lo que la concentración isotópica de  $^{14}\text{C}$  en el CID sufrirá cambios considerables (Han & Plummer, 2016). Debido a que la cantidad de carbonatos solidos dentro de un acuífero suele ser mucho mayor a la del CID en el agua, la composición isotópica de la solución final estará determinada por los minerales carbonatados, de tal manera que sus valores se aproximarán a los valores isotópicos de las rocas carbonatadas que se encuentran en el acuífero. Si el tiempo de interacción entre el CID y las rocas es lo suficientemente largo, todo el CID alcanzará el equilibrio con los carbonatos sólidos y la composición isotópica de C en el CID será representada por:

$$\delta^{13}\text{C}_{M''} = \left(\frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T}\right)(\delta^{13}\text{C}_s - \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{CO}_2(\text{aq})}) + \left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right)(\delta^{13}\text{C}_s - \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3}) \quad \text{Ec. 13}$$

$$^{14}\text{C}_{M''} = \left(\frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T}\right) (^{14}\text{C}_s - 0.2\epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{CO}_2(\text{aq})}) + \left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right) (^{14}\text{C}_s - 0.2\epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3}) \quad \text{Ec. 14}$$

(Han & Plummer, 2016)

La forma en que se pueden llevar a cabo estos procesos dentro de la naturaleza varía según las condiciones del sitio en estudio. Cada modelo que se ha desarrollado para realizar correcciones y obtener la radioactividad inicial del  $^{14}\text{C}$  en el CID toma en cuenta diferentes escenarios que puede tomar la evolución isotópica del agua subterránea, estos distintos escenarios se pueden representar a través del diagrama de Han & Plummer (2016; Fig. 19), por lo que será de gran ayuda para describir los modelos de corrección existentes que se presentaran en este trabajo.

Normalmente durante el proceso de recarga, después de que el  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  (A1) alcanza el equilibrio con el  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  (A) del suelo, el agua que se infiltra reacciona con los minerales carbonatados de la zona no saturada (R. 2), por lo que la composición isotópica del CID alcanza el punto O (Fig. 19). Después de esto, el CID del agua puede continuar reaccionando con el  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  del suelo (R. 3), si el CID alcanza el equilibrio con respecto al  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  antes de volverse un “sistema cerrado”, el siguiente paso en la evolución del agua comenzara en el punto A3 (línea discontinua, Fig. 19), si no es así, comenzara en un punto intermedio entre O y A3 (línea que une los puntos B-M”, Fig. 19). Después de volverse un “sistema cerrado” el CID continuará reaccionando (R. 4) con los minerales carbonatados del acuífero (M) hasta alcanzar el equilibrio con ellos (M”); Han & Plummer, 2016).

Existen diferentes maneras en las que se puede llevar a cabo la evolución isotópica del CID, como cuando los minerales del suelo y el acuífero son en su mayoría silicatos, o cuando la infiltración y el flujo de agua subterránea son muy rápidos, en estos casos no existe una interacción significativa con los carbonatos, por lo que solo se lleva a cabo la parte izquierda de la reacción R. 1 (flecha que une los puntos A-A1), lo que significa que la radioactividad inicial del  $^{14}\text{C}$  en el CID ( $A_0$ ) será muy similar a la de la atmósfera.

Cuando se combinan una rápida infiltración y un rápido flujo subterráneo en condiciones donde el suelo tiene minerales carbonatados, puede suceder que el sistema omita la reacción R. 3 y se convierta inmediatamente en un “sistema cerrado”, por lo que la composición de ese CID evolucionara del punto A al punto A1, y del punto A1 al punto O sin pasar por A3. Después de esto, si las rocas del acuífero son en su mayoría silicatos, la evolución del CID podría terminar en el punto O, si las rocas del acuífero son carbonatadas la evolución del CID terminaría en el punto M”, cuando esté en equilibrio con ellas (Han & Plummer, 2016). Los diferentes caminos que puede tomar la evolución isotópica del CID dentro de este diagrama son representados por los diferentes métodos de corrección que existen y que serán descritos a continuación.

### **3.9 MODELOS DE CORRECCIÓN PARA UNA SOLA MUESTRA**

Cada uno de los modelos de corrección descritos en esta sección ha sido desarrollado para diferentes contextos geológicos en diferentes zonas de estudio (sistema abierto, cerrado o ambos), y con condiciones ideales, como flujo tipo pistón en un acuífero completamente homogéneo y confinado que aflora en una zona de recarga, donde existe una fuente de  $^{14}\text{C}$  moderno superficial ( $\text{CO}_{2(\text{g})}$  del suelo o atmosférico) que se diluye con una fuente empobrecida en  $^{14}\text{C}$  (calcita presente en el acuífero o en la zona de recarga). Cada modelo genera un valor inicial de  $^{14}\text{C}$  ( $^{14}\text{C}_0$ ) que corrige las posibles reacciones geoquímicas (sin considerar el decaimiento radioactivo) y que será sustituido por el valor del estándar moderno en la Ec. 6 para determinar la edad corregida (Fig. 18; Plummer & Glynn, 2013). Los procesos fisicoquímicos que consideran estos modelos de corrección son relativamente simples (disolución de minerales carbonatados y de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  e intercambio isotópico entre estos y el CID), sin embargo, en la realidad los procesos químicos e isotópicos del agua

subterránea pueden ser mucho más complejos (mezcla de aguas, intercambio catiónico y/o de protones junto a la disolución de calcita, producción de metano, oxidación de materia orgánica, fuentes de CO<sub>2</sub> geogénico, etc.; Han & Plummer, 2016).

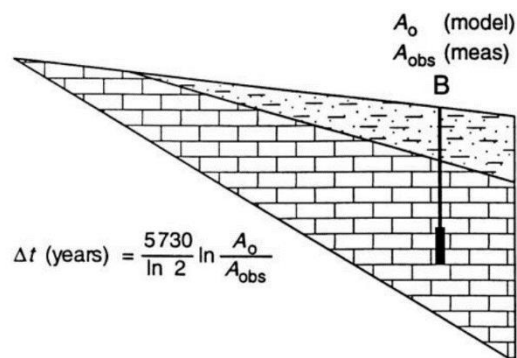


Fig. 18. Imagen que ilustra las condiciones geológicas ideales para un pozo de agua subterránea al que se le aplicarán los modelos de corrección para una sola muestra.  $A_0$  es el valor de <sup>14</sup>C corregido por el modelo, mientras que  $A_{obs}$  es el valor medido en la muestra. Tomada de Plummer & Glynn, 2013.

### 3.9.1 MODELOS EMPÍRICOS

Existen los modelos empíricos, en los que el valor de la radioactividad inicial del CID (<sup>14</sup>C<sub>0</sub>) ha sido determinado a partir los resultados obtenidos de diferentes mediciones. Entre estos modelos se encuentra el de Vogel (1970a), en donde, tras considerar que en la recarga existen efectos de dilución e intercambio isotópico en el CID (Vogel & Ehhalt, 1963), propone un valor de <sup>14</sup>C<sub>0</sub> = 85 pmC. Vogel determina este valor después de haber medido la radioactividad de <sup>14</sup>C en el CID de alrededor de 100 pozos someros ubicados en el noroeste de Europa, en donde considera que el agua evoluciona en condiciones de “sistema abierto”, pero no toma en cuenta la alteración isotópica que ocurre por las reacciones en condiciones de “sistema cerrado” (Fontes & Granier, 1979). Su metodología consistió en hacer las mediciones en pozos cuya ubicación coincidiera con la dirección de flujo de acuíferos confinados y que solo fueran recargados en sus zonas de afloramiento, de tal forma que la edad disminuía en dirección a la zona de recarga, en la cual los valores del agua subterránea somera tenían un promedio de 85 pmC (Vogel, 1967). Aunque podría ser válido suponer este valor en las zonas donde se llevó a cabo el estudio, pueden existir variaciones considerables en condiciones hidrogeológicas diferentes, por lo que no puede ser tomado como un valor representativo a nivel global. En el diagrama de Han & Plummer (2016, Fig. 20) el modelo de Vogel sería representado por la línea horizontal “y”.

De manera similar, Geyh (2000) publicó un valor empírico de <sup>14</sup>C<sub>0</sub> para datar el CID del agua de manantiales en diferentes condiciones geológicas. Si en el área de recarga predominan las rocas cristalinas, como silicatos, sus valores de <sup>14</sup>C<sub>0</sub> estarán entre 90-100 pmC. Cuando la recarga se produce en un área con sedimentos arcillosos (como los del NE de Europa, con contenido de materia orgánica, silicatos y carbonatos) tendrá valores de 85 pmC. Mientras que en sistemas kársticos expuestos podría tener valores de entre 55-65 pmC.

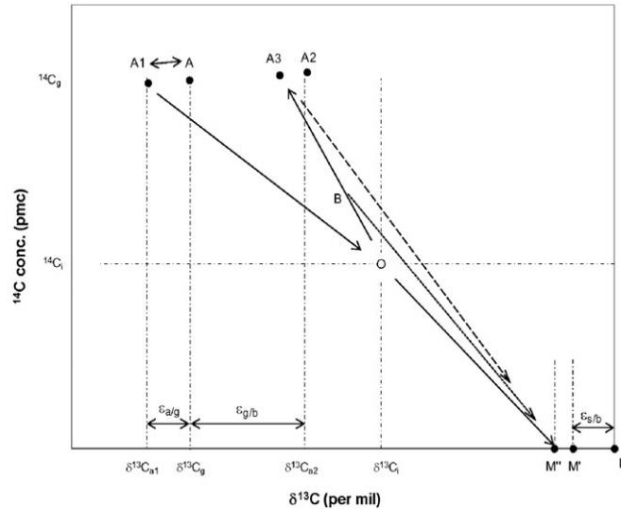


Fig. 19. Evolución de la composición isotópica del CID en el agua subterránea (Diagrama de Han & Plummer, 2016). Los puntos A y A1 representan al  $\text{CO}_{2(g)}$  y al  $\text{CO}_{2(aq)}$  del suelo, respectivamente. A2 representa al  $\text{HCO}_3^-(aq)$  en equilibrio con el  $\text{CO}_{2(g)}$  del suelo. A3 representa la mezcla del  $\text{CO}_{2(aq)}$  y el  $\text{HCO}_3^-(aq)$  en equilibrio con el  $\text{CO}_{2(g)}$  del suelo. M representa la roca carbonatada del acuífero. M' representa al  $\text{HCO}_3^-(aq)$  en equilibrio con M. M'' representa la mezcla del  $\text{CO}_{2(aq)}$  y el  $\text{HCO}_3^-(aq)$  en equilibrio con M. Descripción en el texto. \*Se asume que la concentración isotópica de los minerales carbonatados (M) es nula. i.e.  $\delta^{13}\text{C}_s \approx 0$  y  $^{14}\text{C}_s \approx 0$ . Tomada de Han & Plummer, 2016.

### 3.9.2 MODELOS DE MEZCLAS SIMPLES

Existen otros modelos de corrección que consideran que el  $^{14}\text{C}_0$  es resultado de la mezcla del C proveniente del  $\text{CO}_{2(g)}$  de la zona no saturada y de minerales carbonatados, entre estos métodos se encuentran el de Tamers y el de Pearson.

#### Tamers

En el modelo de Tamers (1967) se considera que el CID del agua subterránea es producido a través de la reacción R. 2, cuando existe un pH ligeramente alcalino y en el CID dominan el  $\text{HCO}_3^-(aq)$  junto al  $\text{CO}_{2(aq)}$  (Fig. 13), por lo que es una combinación de ambos, donde el  $\text{HCO}_3^-(aq)$  es resultado de una mezcla 1:1 entre los productos de las reacciones con dos fuentes de C diferentes ( $\text{CO}_{2(g)}$  y  $\text{MeCO}_3(s)$ ). De tal manera que, durante la recarga, el  $^{14}\text{C}$  es diluido por el C proveniente de minerales carbonatados, el cual se considera empobrecido en  $^{14}\text{C}$  ( $^{14}\text{C}_s = 0$ ; Plummer & Glynn, 2013). Por esta razón, el balance químico del C durante este proceso determina la composición isotópica a través de las ecuaciones Ec. 9 y Ec. 10.

Si en el área de estudio no existieran minerales carbonatados, el agua de recarga sólo disolvería el  $\text{CO}_{2(g)}$  del suelo, por lo que el  $C_{\text{CO}_{2(aq)}} \gg C_{\text{HCO}_3(aq)}$  y  $C_T \approx C_{\text{CO}_{2(aq)}}$ . Así las ecuaciones Ec. 9 y Ec. 10 se simplificarían como:

$$\delta^{13}\text{C}_0 = \delta^{13}\text{C}_{a1}$$

$$^{14}\text{C}_0 = ^{14}\text{C}_{a1}$$

(Han & Plummer, 2016)

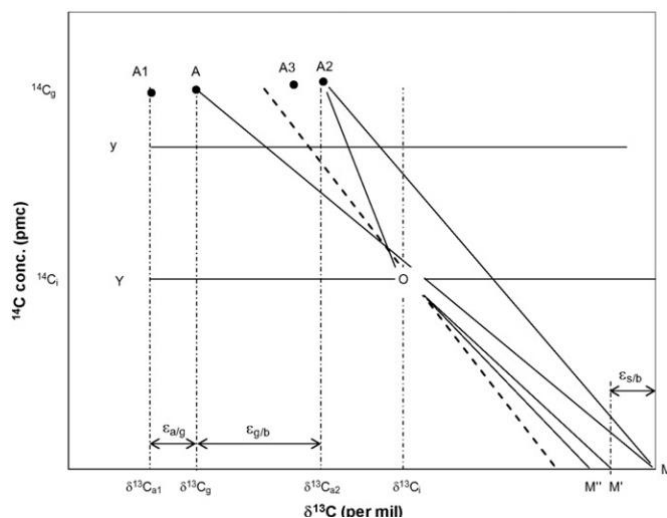


Fig. 20. Algunos de los modelos de corrección para una sola muestra pueden ser representados por su relación de  $^{14}\text{C}_{CID}$  Vs  $^{13}\text{C}_{CID}$ . Los símbolos y los procesos se describen en el texto. Tomada de Han & Plummer, 2016.

Sin embargo, debido a que la disolución de los minerales carbonatados se lleva a cabo de manera muy rápida, su existencia en pequeñas cantidades puede ionizar el agua de manera significativa (Wigley, 1975).

Cuando la recarga del agua adopta condiciones de “sistema cerrado” y se aísla del  $\text{CO}_2(\text{g})$  del suelo, la especie de carbón disuelto dominante es el  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ , por lo que se puede considerar que  $\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})} \approx 0$  y  $\text{C}_T \approx \text{C}_{\text{HCO}_3(\text{aq})}$ , de tal forma que, al tomar en cuenta la antigüedad de las rocas carbonatadas ( $^{14}\text{C}_s = 0$  y  $\delta^{13}\text{C}_s = 0$ ), podemos representar las ecuaciones Ec. 9 y Ec. 10 como:

$$\delta^{13}\text{C}_0 \approx 0.5\delta^{13}\text{C}_{a1}$$

$$^{14}\text{C}_0 \approx 0.5^{14}\text{C}_{a1}$$

(Han & Plummer, 2016)

Como se mencionó anteriormente, estas ecuaciones representan el modelo que mezcla la composición de C proveniente de dos fuentes, donde se asume que el 50% del CID proviene del  $\text{CO}_2(\text{g})$  del suelo y el otro 50% de los minerales carbonatados. Así, este modelo considera el valor de  $0.5^{14}\text{C}_{a1}$  como el valor inicial del  $^{14}\text{C}$  en el CID, es decir, su valor en el momento que comienza su decaimiento, por lo que cualquier valor que sea mayor a  $0.5^{14}\text{C}_{a1}$  es considerado contaminado con  $^{14}\text{C}$  post-bomba por este modelo, sin embargo, en la realidad existen otros procesos que continúan alterando el contenido de C en el CID, por lo que esta deducción suele ser incorrecta. Estos procesos son considerados por modelos de corrección posteriores, pero este punto de la evolución isotópica del CID en el agua, conocido como el “punto de Tamers”, conserva una importancia significativa debido a que representa el final de la reacción R. 2 y se representa con el punto O en el diagrama de Hann & Plummer (2016, Figs. 19 y 20). Debido a que este modelo no utiliza valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , ya que sólo considera un balance químico y no un balance isotópico, su comportamiento puede ser representado en el diagrama de Han & Plummer (2016, Fig. 20) con la línea horizontal “Y”.

Debido a su importancia en posteriores estudios, por simplicidad, el valor isotópico del C en este punto de la evolución del agua subterránea será renombrado como  $\delta^{13}\text{C}_i$  y  $^{14}\text{C}_i$ , ya que es tomado

como punto de inicio para procesos posteriores, los cuales podrían alterar el contenido isotópico del CID en el agua subterránea:

$$\delta^{13}\text{C}_0 = \left(\frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T}\right)\delta^{13}\text{C}_{a1} + 0.5\left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right)(\delta^{13}\text{C}_{a1} + \delta^{13}\text{C}_s) = \delta^{13}\text{C}_i$$

$$^{14}\text{C}_0 = \left(\frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T}\right)^{14}\text{C}_{a1} + 0.5\left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right)(^{14}\text{C}_{a1} + ^{14}\text{C}_s) = ^{14}\text{C}_i$$

Para el caso del isótopo de  $^{14}\text{C}$ , cuando el  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  se vuelve  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ , el fraccionamiento isotópico que ocurre es muy pequeño ( $\epsilon_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{CO}_2(\text{g})}$ ), por lo que se puede considerar que  $0.2\epsilon_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{CO}_2(\text{g})} \approx 0\text{‰}$  y la ecuación **Ec. 8** se vuelve  $^{14}\text{C}_{a1} = ^{14}\text{C}_g$ , lo que simplificaría la aplicación del método de Tamers al tomar en cuenta el valor de  $^{14}\text{C}$  en la atmósfera ( $^{14}\text{C}_g$ ) y no en el  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  ( $^{14}\text{C}_{a1}$ ) (Han & Plummer, 2016).

Es importante notar que el método de Tamers es aplicable cuando la composición isotópica del CID solo ha sido originada por el  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  del suelo y sus minerales carbonatados, es decir, por la reacción **R. 2**, donde el agua de recarga, que contiene  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  disuelto, reacciona con los minerales carbonatados para producir el  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ , mientras se encuentra aislada del  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  atmosférico y en condiciones de un “sistema cerrado” (donde no interactúa con rocas carbonatadas), de tal forma que su contenido de  $^{14}\text{C}$  sólo continúa siendo alterado por el decaimiento radioactivo y no por otros procesos. Sin embargo, es poco común encontrar tales condiciones en la naturaleza, ya que normalmente existen procesos hidrogeoquímicos que continúan modificando la composición isotópica del CID (Han & Plummer, 2016).

Con el uso de modelos geoquímicos de balance de masas, que serán descritos posteriormente, es posible ampliar el modelo de Tamers, que es un sistema que solo consiste en  $\text{CO}_2$  y calcita, a sistemas de  $\text{CO}_2$ , calcita y dolomita, y sistemas de  $\text{CO}_2$ , calcita, dolomita y yeso (Plummer & Glynn, 2013).

### **Pearson**

Al igual que el modelo de Tamers, el modelo de Pearson (1965, 1970) toma en cuenta la mezcla de dos fuentes de C, donde el  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ , que fue disuelto durante la recarga, reacciona con los minerales carbonatados mientras se encuentra aislado del  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  atmosférico en condiciones de “sistema cerrado” (**R. 2**; Han & Plummer, 2016). Las diferencias con el modelo de Tamers consisten en que éste modelo considera que no existe un fraccionamiento isotópico sustancial al diluir el  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  del suelo (esto se presenta en ambientes con un pH bajo donde existe alrededor de 1 ‰ de empobrecimiento de  $^{14}\text{C}$ ; Clark & Fitz, 1997), por lo que utiliza los valores de  $^{14}\text{C}_g$  y  $\delta^{13}\text{C}_g$  en lugar de  $^{14}\text{C}_{a1}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{a1}$ , además, cuando el modelo de Tamers asume que un 50% del CID proviene del  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  del suelo y otro 50% de los minerales carbonatados, este modelo puede considerar que la mezcla ocurre en diferentes proporciones haciendo uso del valor de  $\delta^{13}\text{C}$  (Han & Plummer, 2016).

Este modelo aprovecha la amplia diferencia que existe entre los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  en el CID producido por el  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  de la zona no saturada y las rocas carbonatadas del acuífero para determinar la dilución de  $^{14}\text{C}$  generada por la disolución de carbonatos. Para esto, se considera que el CID evoluciona de tal manera que, en condiciones de “sistema abierto”, incorpora  $^{14}\text{C}$  a través del  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  de la zona no saturada para que posteriormente sea diluido en condiciones de “sistema cerrado” (Clark & Fitz, 1997). Los valores de la composición isotópica del CID están limitados, en un extremo, por el valor inicial del  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  del suelo (A), y en el otro, por el efecto de disolución producido por las rocas carbonatadas del acuífero (M; **Figs. 19, 20 y 21**).

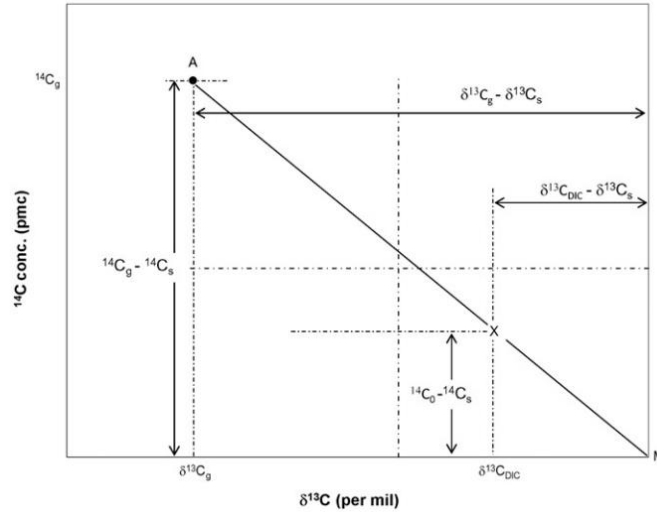


Fig. 21. Interpretación del modelo de Pearson en el diagrama de Han & Plummer. El punto "X" representa la composición isotópica de la muestra antes de que inicie el decaimiento. Tomada de Han & Plummer, 2016.

Tras el proceso de recarga, los valores isotópicos del CID inicial pueden ser determinados a través de una relación de las proporciones entre los valores isotópicos del  $\text{CO}_{2(g)}$  de la zona no saturada ( $^{14}\text{C}_g, \delta^{13}\text{C}_g$ ) y del CID en el momento que inicia el decaimiento ( $^{14}\text{C}_0, \delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ), ambos con respecto a los valores isotópicos de las rocas del acuífero ( $^{14}\text{C}_s, \delta^{13}\text{C}_s$ ), tal como se ve reflejado en el diagrama de Han & Plummer (2016, Fig. 21) y en la siguiente fórmula:

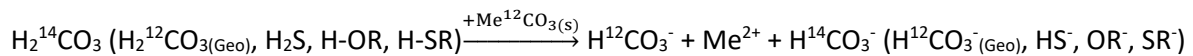
$$\frac{^{14}\text{C}_0 - ^{14}\text{C}_s}{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \delta^{13}\text{C}_s} = \frac{^{14}\text{C}_g - ^{14}\text{C}_s}{\delta^{13}\text{C}_g - \delta^{13}\text{C}_s}$$

Donde  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  es el valor medido cuando se extrae la muestra, el cual se considera que permanece constante una vez que termina el intercambio de C e inicia el decaimiento en el CID. Así podemos determinar la composición inicial del  $^{14}\text{C}$  en el CID antes de su decaimiento ( $^{14}\text{C}_0$ ) como:

$$^{14}\text{C}_0 = \left( \frac{^{14}\text{C}_g - ^{14}\text{C}_s}{\delta^{13}\text{C}_g - \delta^{13}\text{C}_s} \right) (\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \delta^{13}\text{C}_s) + ^{14}\text{C}_s$$

(Han & Plummer, 2016)

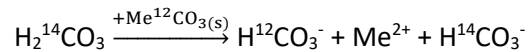
El intercambio iónico es el principal factor que produce la disolución de los minerales carbonatados, lo que provoca que se disuelva más C empobrecido en  $^{14}\text{C}$ , además, los distintos tipos de ácidos que se encuentran en el agua de recarga, ya sea que tengan origen orgánico (ácidos fúlvicos, R-OH, o ácidos húmicos, R-SH) o inorgánico ( $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  proveniente del  $\text{CO}_{2(g)}$  del suelo,  $\text{H}_2^{14}\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  proveniente del  $\text{CO}_{2(g)}$  de origen geológico,  $\text{H}_2^{12}\text{CO}_{3(\text{Geo})}$ , o ácido sulfhídrico,  $\text{H}_2\text{S}$ ), reaccionan con las rocas carbonatadas del acuífero para producir  $\text{HCO}_3^-$  (aq), de la siguiente manera:



Donde se asume que las rocas carbonatadas están empobrecidas en  $^{14}\text{C}$  ( $\text{Me}^{12}\text{CO}_{3(\text{s})}$ ; Han & Plummer, 2016).

Los valores isotópicos del  $\text{HCO}_3^-$  (aq) ( $^{14}\text{C}_0$  y  $\delta^{13}\text{C}$ ) que se producen tras esta reacción dependen del tipo de reactivo que participe. Cuando el CID es producido principalmente por reacciones entre las

rocas carbonatadas y ácidos que no provienen del  $\text{CO}_{2(g)}$  del suelo, es decir, empobrecidos en  $^{14}\text{C}$ , su composición isotópica será muy cercana a la de las rocas carbonatadas (M). Cuando hay ausencia de minerales carbonatados, como en acuíferos con rocas compuestas por silicatos, la composición isotópica del CID será parecida a la del  $\text{CO}_{2(g)}$  del suelo (A), en cualquier otro caso, su composición isotópica estará dentro de los valores de la llamada “línea de Pearson” (A-M; Figs. 20 y 21). Cuando se presentan las condiciones en las que el  $\text{CO}_{2(aq)}$ , que es producido sólo por la disolución del  $\text{CO}_{2(g)}$  en la zona no saturada, es mucho más dominante que otros tipos de ácidos, junto a la existencia de una gran cantidad de minerales carbonatados, el modelo de Pearson se reduce al modelo de Tamers:



(Han & Plummer, 2016)

En este caso, tanto el modelo de Tamers como el modelo de Pearson describen los mismos procesos, es decir, una simple mezcla entre el  $\text{CO}_{2(g)}$  disuelto en el agua y la disolución de minerales carbonatados sin la influencia de otras fuentes de C dentro del sistema. Sus diferencias se encuentran en que el modelo de Tamers hace una corrección en base a la relación entre el balance de masas químico y de  $^{14}\text{C}$ , mientras que el modelo de Pearson hace la corrección a través de un balance de masas isotópico para  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  con tal de reconocer la proporción en que el CID es diluido por C empobrecido en  $^{14}\text{C}$ , ya sea que provenga de materia orgánica fósil, de  $\text{CO}_2$  magmático o de cualquier otra fuente cuyo valor de  $\delta^{13}\text{C}$  pueda ser determinado (Plummer & Glynn, 2013).

### 3.9.3 MODELOS DE MEZCLA SIMPLE ACOMPAÑADOS DE INTERCAMBIO DE C

Los modelos descritos en esta sección consideran que, después de ocurrida la disolución del  $\text{CO}_{2(g)}$  del suelo y la mezcla de dos fuentes de carbono durante la recarga del agua subterránea (lo cual es representado por la reacción R. 2), la evolución del agua continúa intercambiando C con otra fuente, como el  $\text{CO}_{2(g)}$  de la zona no saturada o las rocas carbonatadas del acuífero.

#### **Mook (Intercambio de C con el $\text{CO}_{2(g)}$ de la zona no saturada)**

El modelo propuesto por Mook (1976) considera que, después de que se llevan a cabo las reacciones entre los minerales carbonatados y el  $\text{CO}_{2(g)}$  que fue disuelto del suelo (R. 2), el  $\text{HCO}_3^-(aq)$  del CID sufre intercambio isotópico de C con el  $\text{CO}_{2(g)}$  de la zona no saturada (R. 3). Este proceso se lleva a cabo hasta antes de adoptar condiciones de “sistema cerrado”, momento en el que el CID se considera aislado del enriquecimiento de C proveniente del suelo y de la atmósfera, por lo que inicia su decaimiento.

Según el modelo de Mook, el valor isotópico del  $^{14}\text{C}$  inicial en el CID está determinado por la ecuación:

$$^{14}\text{C}_0 = \left[ \frac{C_{\text{CO}_2(aq)}}{C_T} ^{14}\text{C}_{a1} + 0.5 \frac{C_{\text{HCO}_3(aq)}}{C_T} (^{14}\text{C}_{a1} + ^{14}\text{C}_s) \right] + \left[ ^{14}\text{C}_g \left( 1 - \frac{2\varepsilon_{\text{CO}_2(g)-\text{HCO}_3(aq)}}{1000} \right) - 0.5(^{14}\text{C}_{a1} + ^{14}\text{C}_s) \right] \times \left\{ \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \frac{C_{\text{CO}_2(aq)}}{C_T} \delta^{13}\text{C}_{a1} - 0.5 \frac{C_{\text{HCO}_3(aq)}}{C_T} (\delta^{13}\text{C}_{a1} + \delta^{13}\text{C}_s)}{\delta^{13}\text{C}_g - \varepsilon_{\text{CO}_2(g)-\text{HCO}_3(aq)} \left( 1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_g}{1000} \right) - 0.5(\delta^{13}\text{C}_{a1} + \delta^{13}\text{C}_s)} \right\} \quad \text{Ec. 15}$$

(Han & Plummer, 2016)

El primer término al lado derecho de la igualdad representa la mezcla de C producida por la reacción R. 2 (sin considerar interacción con el  $\text{CO}_{2(g)}$  atmosférico, sólo el  $\text{CO}_{2(g)}$  de la zona no saturada),



mientras que el segundo término representa el intercambio de carbono que se produce al tomar en cuenta la reacción R. 3, es decir, la interacción que ocurre entre el  $\text{CO}_{2(g)}$  de la zona no saturada y el CID después de la reacción R. 2.

Éste segundo término, el cual corrige la alteración isotópica producida por la reacción R. 3, se determina a partir de la proporción que existe en las diferencias de los valores de  $^{14}\text{C}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  antes y después de la reacción R. 3, es decir entre el “punto de Tamers” (O) y el punto donde termina la evolución isotópica producida por esta reacción (X; Fig. 22). En este modelo, la composición isotópica del CID depende de su grado de interacción con el  $\text{CO}_{2(g)}$  de la zona no saturada, cuando están en contacto por mucho tiempo el  $\text{HCO}_3^-$  del CID alcanza el equilibrio con el  $\text{CO}_{2(g)}$  de la zona no saturada, por lo que la evolución isotópica del CID alcanza el punto A2 en el diagrama de Han & Plummer (2016), el cual es conocido como el “punto de Mook” (Figs. 20 y 22).

Para interpretar la evolución isotópica del CID del modelo de Mook a través del diagrama de Han & Plummer (2016; Fig. 22) simplificaremos la Ec. 15, por lo tanto, se asumirá que la cantidad de  $\text{HCO}_3^-$  en el CID es mucho mayor a la de  $\text{CO}_{2(aq)}$  ( $\frac{C_{\text{CO}_2(aq)}}{C_T} = 0$  y  $\frac{C_{\text{HCO}_3(aq)}}{C_T} = 1$ ), se hará uso de  $^{14}\text{C}_i$  y  $\delta^{13}\text{C}_i$ , y se tomara en cuenta que:

$$^{14}\text{C}_g \left(1 - \frac{2\varepsilon_{\text{CO}_2(g)-\text{HCO}_3}}{1000}\right) \approx ^{14}\text{C}_g - 0.2\varepsilon_{\text{CO}_2(g)-\text{HCO}_3}$$

$$\frac{\delta^{13}\text{C}_g}{1000} \ll 1$$

De tal forma que la Ec. 15 se expresa como:

$$^{14}\text{C}_0 = ^{14}\text{C}_i + (^{14}\text{C}_g - 0.2\varepsilon_{\text{CO}_2(g)-\text{HCO}_3} - ^{14}\text{C}_i) \times \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \delta^{13}\text{C}_i}{\delta^{13}\text{C}_g - \varepsilon_{\text{CO}_2(g)-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_i}$$

$$^{14}\text{C}_0 - ^{14}\text{C}_i = (^{14}\text{C}_g - 0.2\varepsilon_{\text{CO}_2(g)-\text{HCO}_3} - ^{14}\text{C}_i) \times \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \delta^{13}\text{C}_i}{\delta^{13}\text{C}_g - \varepsilon_{\text{CO}_2(g)-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_i}$$

$$\frac{^{14}\text{C}_0 - ^{14}\text{C}_i}{^{14}\text{C}_g - 0.2\varepsilon_{\text{CO}_2(g)-\text{HCO}_3} - ^{14}\text{C}_i} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \delta^{13}\text{C}_i}{\delta^{13}\text{C}_g - \varepsilon_{\text{CO}_2(g)-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_i}$$

Esta expresión más simple nos permite observar la proporción que existe en las diferencias de los valores de  $^{14}\text{C}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  antes y después de la reacción R. 3 en el diagrama de Han & Plummer (2016; Fig. 22), además refleja como el modelo de Mook, al considerar la reacción R. 3, se basa en agregar un término de corrección al modelo de Tamers ( $^{14}\text{C}_0 - ^{14}\text{C}_i$ ).

A pesar de que el modelo de Mook toma en cuenta la mezcla de C producida por la reacción R. 2 y también considera el intercambio de C producido por la reacción R. 3, cuenta con la desventaja de que ignora el intercambio de C que puede ocurrir una vez que su evolución adopte las condiciones de “sistema cerrado” (Han & Plummer, 2016).

### **Wigley (Intercambio de C con las rocas carbonatadas del acuífero)**

El modelo propuesto por Wigley (1976) surgió tras sus estudios del acuífero de calizas que existe en la cuenca de Londres. Su modelo también considera que la evolución isotópica del CID comienza con la mezcla de C que ocurre por la reacción R. 2, tras la cual no se toma en cuenta la interacción con el  $\text{CO}_{2(g)}$  de la zona no saturada. Después de este proceso, en el que se alcanza el punto de Tamers (O), la evolución del CID adopta directamente las condiciones de un “sistema cerrado”, por lo que su composición isotópica posterior estará determinada por el intercambio de C producido

por la disolución incongruente de los minerales carbonatados que existen en la zona saturada del acuífero (R. 4; Han & Plummer, 2016).

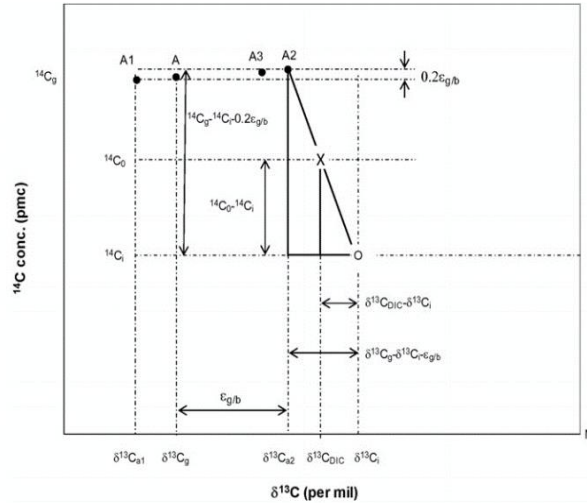


Fig. 22. Interpretación del modelo de Mook en el diagrama de Han & Plummer. El punto "X" representa la composición isotópica de la muestra antes de que inicie el decaimiento. Tomada de Han & Plummer, 2016.

Aunque sí existe un pequeño aporte del  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  al CID en condiciones de "sistema cerrado", el modelo de Wigley considera que es despreciable, por lo que solo el  $\text{HCO}_3^-$  (aq) es considerado en la composición isotópica final del CID. Según este modelo, después de la reacción R. 2, las condiciones de "sistema cerrado" hacen que la composición isotópica del CID en ese punto ( $^{14}\text{C}_i$  y  $\delta^{13}\text{C}_i$ ) sea alterada solamente por la reacción R. 4, de tal forma que la composición isotópica en el inicio del decaimiento ( $^{14}\text{C}_0$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ) está determinada por la composición isotópica que adquiere el CID tras la reacción R. 2 y el fraccionamiento isotópico que ocurre entre el  $\text{HCO}_3^-$  (aq) y la roca carbonatada del acuífero ( $\epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3}$ ). Es por esto por lo que Wigley representa la composición de  $^{14}\text{C}$  en el inicio del decaimiento como:

$$^{14}\text{C}_0 = ^{14}\text{C}_i \times \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} + \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_s}{\delta^{13}\text{C}_i + \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_s} \quad (\text{Han \& Plummer, 2016})$$

La evolución isotópica del CID en el modelo de Wigley puede ser representada en el diagrama de Han & Plummer (Fig. 20) a través de la línea que une los puntos O y M'.

### Evans (Intercambio de C con las rocas carbonatadas del acuífero)

Evans et al. (1979) desarrollaron un método muy similar al de Wigley, ambos toman en cuenta el mismo camino evolutivo para el CID y ambos ignoran el aporte del  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  en condiciones de "sistema cerrado". La diferencia es que el modelo de Evans incluye un factor de corrección exponencial en la fórmula que representa la composición de  $^{14}\text{C}$  en el inicio del decaimiento:

$$^{14}\text{C}_0 = ^{14}\text{C}_i \times \left( \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} + \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_s}{\delta^{13}\text{C}_i + \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_s} \right)^{\left(1 + \frac{\epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3}}{1000}\right)} \quad (\text{Han \& Plummer, 2016})$$

Debido a que el valor de  $\epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3}$  suele ser muy pequeño, cuando este factor se considera despreciable, el modelo de Evan se reduce al modelo de Wigley.

**Eichinger (Intercambio de C con las rocas carbonatadas del acuífero)**

Al igual que los modelos anteriores, el modelo de Tamers es la base de la evolución isotópica del CID para el modelo de Eichinger (1983). En este modelo, después de que se adoptan las condiciones de “sistema cerrado”, existe un intercambio de C entre el CID y las rocas del acuífero (R. 4), donde, a diferencia de los modelos anteriores, se considera tanto el aporte del  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  como de  $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ . Cuando el CID del agua subterránea interactúa con las rocas del acuífero, si transcurre el tiempo suficiente, ambos podrían alcanzar el equilibrio isotópico, en este caso la composición isotópica del CID alcanzaría el punto M” del diagrama de Han & Plummer (2016; Figs. 19 y 20) el cual es conocido como “punto de Eichinger”. La composición isotópica en este punto ( $\delta^{13}\text{C}_E$ ) puede ser determinada a través de la ecuación Ec. 13:

$$\delta^{13}\text{C}_E = \left(\frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T}\right)(\delta^{13}\text{C}_S - \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{CO}_2(\text{aq})}) + \left(\frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right)(\delta^{13}\text{C}_S - \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3})$$

(Han & Plummer, 2016)

Con este valor y con el valor de la composición isotópica del CID en el punto de Tamers ( $^{14}\text{C}_i$  y  $\delta^{13}\text{C}_i$ ), el modelo de Eichinger determina el valor del  $^{14}\text{C}$  en el CID en el momento que inicia el decaimiento ( $^{14}\text{C}_0$ ) a través de la siguiente formula:

$$^{14}\text{C}_0 = ^{14}\text{C}_i \times \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \delta^{13}\text{C}_E}{\delta^{13}\text{C}_i - \delta^{13}\text{C}_E}$$

(Han & Plummer, 2016)

En esta fórmula se puede observar como el modelo de Eichinger corrige el modelo de Tamers al multiplicar su valor isotópico de  $^{14}\text{C}$  por un factor de corrección. La evolución isotópica del modelo de Eichinger puede ser representada en el diagrama de Han & Plummer (2016; Figs. 19, 20 y 23) a través de la línea que une el punto de Tamers (O) con el punto de Eichinger (M”).

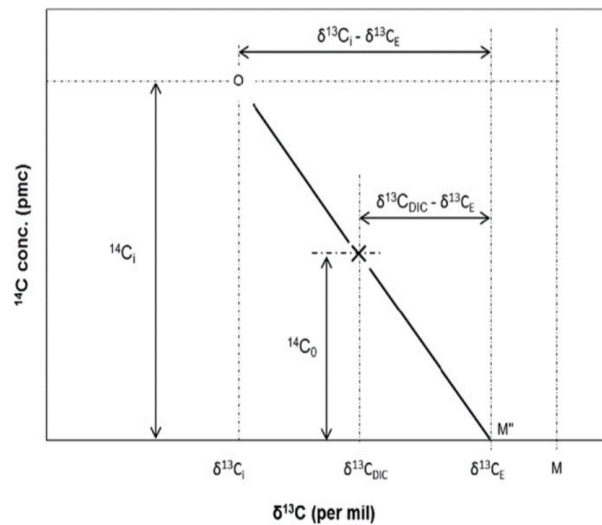


Fig. 23. Interpretación del modelo de Eichinger en el diagrama de Han & Plummer. El punto “X” representa la composición isotópica de la muestra antes de que inicie el decaimiento ( $^{14}\text{C}_0$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ). El punto de Tamers (O) representa la composición isotópica del CID antes de adoptar condiciones de “sistema cerrado” e intercambiar C con las rocas del acuífero. Tomada de Han & Plummer, 2016.

**Fontes & Garnier (Intercambio de C con las rocas carbonatadas del acuífero o con el CO<sub>2(g)</sub> de la zona no saturada)**

Como los demás modelos, el modelo de Fontes & Garnier (1979) comienza por tomar en cuenta la mezcla de C que se produce entre el CO<sub>2(g)</sub> de la zona no saturada y los minerales carbonatados (R. 2, modelo de Tamers), pero, a diferencia de ellos, este modelo incluye un factor de corrección que toma en cuenta tanto el intercambio de C que ocurre con el CO<sub>2(g)</sub> de la zona no saturada en condiciones de “sistema abierto”, así como el intercambio de C que ocurre con las rocas carbonatadas del acuífero bajo condiciones de “sistema cerrado”.

Según el modelo de Fontes & Garnier, el valor de <sup>14</sup>C<sub>0</sub> se determina al agregar un factor de corrección después de que la composición de <sup>14</sup>C en el CID ha alcanzado el punto de Tamers (<sup>14</sup>C<sub>i</sub>), el cual toma en cuenta la influencia del CO<sub>2(g)</sub> de la zona no saturada y de las rocas carbonatadas del acuífero en la composición isotópica del CID:

$$^{14}\text{C}_0 = ^{14}\text{C}_i + (^{14}\text{C}_g - 0.2\epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_3(\text{s})} - ^{14}\text{C}_s) \times \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \frac{C_{\text{CO}_3(\text{aq})}}{C_T} \delta^{13}\text{C}_s - \left(1 - \frac{C_{\text{CO}_3(\text{aq})}}{C_T}\right) \delta^{13}\text{C}_g}{\delta^{13}\text{C}_g - \epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_3(\text{s})} - \delta^{13}\text{C}_s}$$

(Han & Plummer, 2016)

En esta ecuación, el C<sub>CO3(aq)</sub> representa la concentración de C disuelto proveniente de las rocas carbonatadas (sub-reacción 2 de la reacción R. 2), la cual se obtiene a través de la medición de la alcalinidad o de un balance iónico que tome en cuenta los iones de carbonatos alcalinotérreos a partir de los cuales se originó el CID (Fontes & Garnier, 1979). Además, se ignora el fraccionamiento que ocurre entre el C<sub>CO2(g)</sub> y el C<sub>CO2(aq)</sub> (<sup>14</sup>C<sub>g</sub> ≈ <sup>14</sup>C<sub>a1</sub> y δ<sup>13</sup>C<sub>g</sub> ≈ δ<sup>13</sup>C<sub>a1</sub>). La evolución isotópica del CID de este modelo puede ser representada en el diagrama de Han & Plummer (2016) por la línea discontinua que se aprecia en el gráfico (Fig. 20).

Han & Plummer (2013) han determinado que este modelo ignora algunos conceptos isotópicos fundamentales, ya que no toma en cuenta las concentraciones de CO<sub>2(aq)</sub> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> directamente, por lo que produce errores considerables al calcular el valor de <sup>14</sup>C<sub>0</sub> (de hasta 20 pmC en casos extremos) que resultan en dataciones con edades subestimadas.

**Han & Plummer (Intercambio de C con las rocas carbonatadas del acuífero o con el CO<sub>2(g)</sub> de la zona no saturada)**

Después de haber revisado y determinado los errores del método de Fontes & Garnier, Han & Plummer (2013) realizaron su propio modelo con sus respectivas mejoras. Como en los modelos anteriores, la evolución isotópica del CID de este modelo inicia a través del modelo de Tamers, pero su composición isotópica posterior dependerá de si el intercambio isotópico en condiciones de “sistema abierto” (R. 3) predomina sobre el intercambio isotópico en condiciones de “sistema cerrado” (R. 4) o viceversa. El valor de <sup>14</sup>C<sub>0</sub> de este modelo se determina agregando un factor de corrección al valor isotópico alcanzado en el punto de Tamers (<sup>14</sup>C<sub>i</sub>), lo cual se representa con la fórmula:

$$^{14}\text{C}_0 = ^{14}\text{C}_i + (^{14}\text{C}_x - 0.2\epsilon_{\text{x-HCO}_3} - ^{14}\text{C}_i) \times \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \frac{C_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{C_T} \delta^{13}\text{C}_{\text{a1}} - \frac{C_{\text{HCO}_3(\text{aq})}}{C_T} \delta^{13}\text{C}_i}{\delta^{13}\text{C}_x - \epsilon_{\text{x-HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_i}$$

(Han & Plummer, 2016)

Cuando predomina el intercambio isotópico entre el  $\text{CO}_{2(g)}$  del suelo y el  $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$  en condiciones de “sistema abierto” el subíndice x es remplazado por g, pero cuando el intercambio que predomina es entre las rocas carbonatadas del acuífero y el  $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$  en condiciones de “sistema cerrado” el subíndice x se remplaza por s. En el primer caso, el modelo de Han & Plummer se vuelve idéntico al modelo de Mook, por lo que la evolución isotópica se puede representar en el diagrama de Han & Plummer (2016, Figs. 20 y 22) a través de la línea que une los puntos O y A2. Para el segundo caso, el modelo se vuelve parecido al de Eichinger, ya que la evolución isotópica de ambos se describe en el diagrama de Han & Plummer (2016, Figs. 20 y 23) a través de la línea que une los puntos O y M”, sin embargo, sus factores de corrección son distintos.

Una ventaja de este modelo es su capacidad de adaptarse a los diferentes caminos evolutivos que puede tomar el CID, ya sea en condiciones de sistema “cerrado” o “abierto”, sin embargo, no toma en cuenta procesos de disolución de  $^{14}\text{C}$  que pueden ser provocados por el C antiguo proveniente de distintas fuentes, como de la oxidación de materia orgánica fósil o de la incorporación de  $\text{CO}_2$  magmático (Han & Plummer, 2016).

**IAEA (Intercambio de C con las rocas carbonatadas del acuífero y con el  $\text{CO}_{2(g)}$  de la zona no saturada)**

Este modelo, desarrollado por la Agencia Internacional de Energía Atómica (Salem et al., 1980), toma en cuenta que, durante el trayecto del agua subterránea, desde su recarga hasta que alcanza los mantos acuíferos, ésta experimenta condiciones de “sistema abierto” (R. 3) y también de “sistema cerrado” (R. 4). A diferencia de los modelos anteriores, que solo adoptan una de las condiciones (“sistema abierto” o “sistema cerrado”) tras haber alcanzado el punto de Tamers, la evolución isotópica del CID en este modelo considera ambas. Por lo tanto, se toma en cuenta que, después de alcanzado el punto de Tamers, el CID alcanza el equilibrio con el  $\text{CO}_{2(g)}$  del suelo en condiciones de “sistema abierto” para después aislarse, adoptar condiciones de “sistema cerrado” y comenzar a intercambiar C con la roca del acuífero (Han & Plummer, 2016).

Según la evolución isotópica de este modelo, el valor de  $^{14}\text{C}_0$  es determinado a partir de la fórmula:

$$^{14}\text{C}_0 = \frac{^{14}\text{C}_g \delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}}{\delta^{13}\text{C}_g + \varepsilon_{\text{HCO}_3 - \text{CO}_2(g)}} \times \left( 1 + \frac{2\varepsilon_{\text{HCO}_3 - \text{CO}_2(g)}}{1000} \right)$$

Donde, si asumimos que  $^{14}\text{C}_g = 100 \text{ pmC}$  y tomamos en cuenta que  $\varepsilon_{\text{HCO}_3 - \text{CO}_2(g)} = -\varepsilon_{\text{CO}_2(g) - \text{HCO}_3}$ , la ecuación anterior puede expresarse como:

$$^{14}\text{C}_0 = \frac{100 - 0.2\varepsilon_{\text{CO}_2(g) - \text{HCO}_3}}{\delta^{13}\text{C}_g - \varepsilon_{\text{CO}_2(g) - \text{HCO}_3}} \delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$$

(Han & Plummer, 2016)

Este modelo asume que los valores isotópicos de la roca carbonatada son  $^{14}\text{C}_s = 0$  y  $\delta^{13}\text{C}_s = 0$ , además ignora el aporte del  $\text{CO}_{2(aq)}$  al CID y solo toma en cuenta el del  $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ . Su evolución isotópica puede ser representada en el diagrama de Han & Plummer (2016, Fig. 20) por la línea que uno los puntos A2 y M. Es importante tomar en cuenta que la aplicación de este modelo solo es efectiva en los casos donde el CID alcanza el equilibrio con el  $\text{CO}_{2(g)}$  de la zona no saturada.

**Oeschger (Basado en concentraciones CID)**

De entre las varias reacciones hidrogeoquímicas que pueden alterar la actividad de  $^{14}\text{C}$  en el CID del agua subterránea, una es la formación de  $\text{CO}_2$  proveniente de materia orgánica fósil en la zona

saturada del acuífero durante condiciones de “sistema cerrado”, la cual puede ser beneficiada por un ambiente oxidante o por la reducción de cualquier sulfato o nitrato que pueda estar presente. En tales condiciones, que se presentan muy a menudo, la mezcla de los valores isotópicos de la materia orgánica fósil ( $^{14}\text{C} \approx 0$  pmC y  $\delta^{13}\text{C} \approx -25$  ‰) y de los minerales carbonatados ( $^{14}\text{C} \approx 0$  pmC y  $\delta^{13}\text{C} \approx 0$  ‰) impiden que el  $\delta^{13}\text{C}$  pueda ser aplicado para corregir o estimar el valor de  $^{14}\text{C}_0$ . Esto se debe a que, cuando solo se toma en cuenta el aporte de C del  $\text{CO}_{2(g)}$  de la zona no saturada ( $^{14}\text{C} \approx 100$  pmC y  $\delta^{13}\text{C} \approx -25$  ‰) y de los minerales carbonatados ( $^{14}\text{C} \approx 0$  pmC y  $\delta^{13}\text{C} \approx 0$  ‰) en la evolución isotópico del CID, los valores de la edad aparente, del  $\delta^{13}\text{C}$  y de la concentración de CID tienen una relación con tendencia lineal, pero cuando se incluye el  $\text{CO}_2$  proveniente de la materia fósil, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  rompen la relación (Geyh, 2000; Fig. 24).

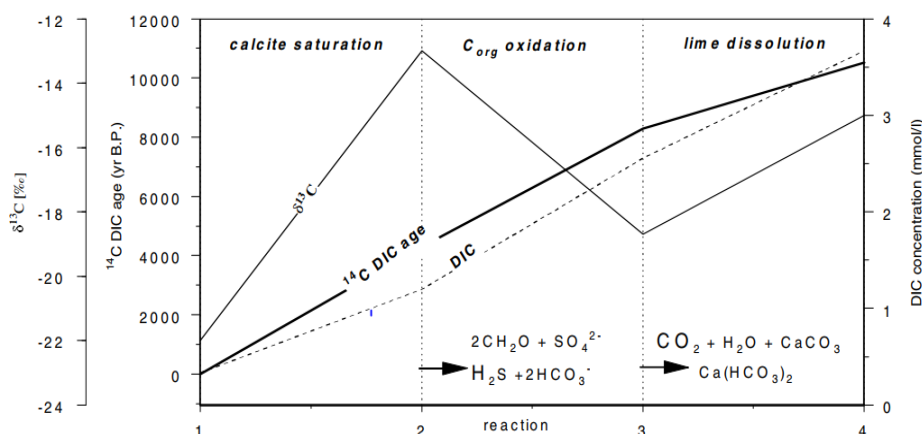


Fig. 24. Diagrama que muestra los cambios en la edad aparente de  $^{14}\text{C}$ , en la concentración del CID y en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  provocados por la oxidación de materia orgánica fósil y la posterior disolución de rocas carbonatadas antiguas. Tomada de Geyh, 2000.

Una vez formado el  $\text{CO}_2$  de la materia orgánica fósil, éste reaccionará con las rocas carbonatadas del acuífero y producirán más  $\text{HCO}_3^-$  empobrecido en  $^{14}\text{C}$  que será diluido en el CID. Para tales condiciones, en 1972 el investigador suizo Hans Oescher propuso un método de corrección que, al considerar las concentraciones de CID antes ( $[\text{CID}]_i$ ) y después ( $[\text{CID}]$ ) de la dilución del C empobrecido en  $^{14}\text{C}$ , determina el valor de  $^{14}\text{C}_0$  con la siguiente fórmula:

$$^{14}\text{C}_0 = ^{14}\text{C}_i \times \frac{[\text{CID}]_i}{[\text{CID}]} \quad (\text{Han \& Plummer, 2016})$$

Al igual que otros métodos anteriores, después de que la evolución isotópica del  $^{14}\text{C}$  en el CID alcanza el punto de Tamers ( $^{14}\text{C}_i$ ) y adopta condiciones de “sistema cerrado”, su valor se multiplica por un factor que corrige la dilución de C empobrecido en  $^{14}\text{C}$  ( $\frac{[\text{CID}]_i}{[\text{CID}]} < 1$ ).

Además de la materia orgánica fósil pueden existir otras fuentes de C empobrecido, como el  $\text{CO}_2$  geogénico, que no pueden ser diferenciadas por este método. Una de sus limitantes es la dificultad que implica determinar el valor de  $\frac{[\text{CID}]_i}{[\text{CID}]}$ , para lo cual se acostumbra a recurrir al modelado de transferencia de masas (El-Kadi et al., 2010). Es importante mencionar que este método considera que los efectos de dilución de  $^{14}\text{C}$  no afectan significativamente la concentración de CID (Han & Plummer, 2016).

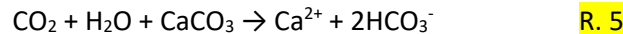
### Cheng (Basado en concentraciones CID)

Después de que la evolución isotópica del CID alcanza el punto de Tamers ( $^{14}C_i$ ) y se aísla del  $CO_{2(g)}$  de la atmósfera, al igual que el de Oeschgers, el modelo propuesto por Cheng (1992) aplica un factor de corrección (Q) originado por la dilución del CID tras haber adoptado condiciones de “sistema cerrado” y reaccionar con rocas calizas para producir más  $HCO_{3(aq)}^-$ . Por lo que este modelo representa el contenido de  $^{14}C$  antes del decaimiento ( $^{14}C_0$ ) con la ecuación:

$$^{14}C_0 = Q \times ^{14}C_i \quad (\text{Han \& Plummer, 2016})$$

La diferencia con el modelo de Oeschgers, en el que considera que el  $CO_{2(aq)}$  y los minerales carbonatados están empobrecidos de  $^{14}C$ , es que el modelo de Cheng solo toma en cuenta la dilución producida por calizas empobrecidas en  $^{14}C$ . Este modelo está basado en la transferencia de masa y además no toma en cuenta los valores de  $\delta^{13}C$  (Han & Plummer, 2016).

Al considerar el aumento en la concentración de CID entre el punto de Tamers y su evolución posterior, que puede ser estimado por un balance de masas según la reacción (R. 5), el factor de dilución Q de este modelo puede ser calculado en base a la estequiometría de las reacciones químicas, ya que aproximadamente el 50% del aumento en la concentración del CID proviene de calizas empobrecidas en  $^{14}C$  (Han & Plummer, 2016).



Debido a que este modelo solo considera las concentraciones de CID para determinar la dilución de  $^{14}C$ , tiene la gran desventaja de que, en muchos casos, cuando existe intercambio de C una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio químico, no se producen cambios en la concentración del CID, por lo que este método deja de ser efectivo y la dilución isotópica solo puede ser reconocida a través del análisis de la información de  $\delta^{13}C$  (Han & Plummer, 2016).

### 3.10 MODELO ESTADÍSTICO PARA VARIAS MUESTRAS DE UN MISMO ACUÍFERO

A diferencia de algunos modelos de corrección que existen para una sola muestra, en los cuales se utiliza el valor de  $\delta^{13}C$  para determinar el grado de intercambio de C entre el CID y las rocas carbonatadas, Gonfiantini & Zuppi (2003) desarrollaron un modelo que toma en cuenta los valores de  $\delta^{13}C$  en diversos puntos dentro de un mismo sistema de acuíferos para determinar la tasa de intercambio de C que ocurre dentro de éste.

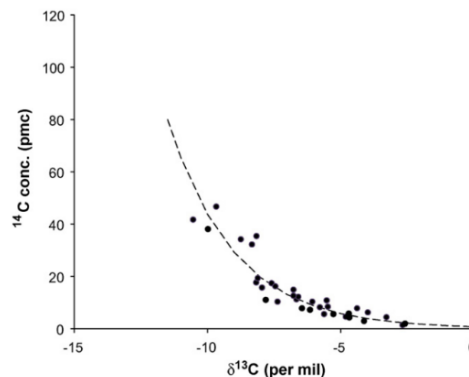


Fig. 25. Diagrama que muestra la información de  $^{14}C$  Vs  $\delta^{13}C$  del CID en diferentes puntos del sistema kárstico de Libia, la cual fue obtenida por Gonfiantini & Zuppi (2003) y muestra un claro comportamiento exponencial. Tomada de Han & Plummer, 2016.

Gonfiantini & Zuppi (2003) aprovechan la característica de que, en muchos sistemas de acuíferos, existe una relación exponencial entre los valores de  $^{14}\text{C}$  Vs  $\delta^{13}\text{C}$  correspondientes a pozos ubicados en diferentes puntos (Fig. 25), lo que permite determinar la tasa de intercambio de C en el sistema y estimar una edad para el agua subterránea. Para esto asumen que los cambios de  $^{14}\text{C}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  producidos en el CID por la dilución, que es provocada por su tasa de intercambio de C con las rocas carbonatadas, son un proceso de primer orden, al igual que el decaimiento radioactivo, que también altera su valor de  $^{14}\text{C}$ . Por lo tanto, al usar la Ec. 3 y una constante de decaimiento que tome en cuenta ambos procesos ( $\lambda_{14} + \lambda_{13}$ ), se expresa la pérdida exponencial de  $^{14}\text{C}$  en el CID a través del tiempo con la siguiente ecuación:

$$^{14}\text{C}_{\text{CID}} = (^{14}\text{C}_i)e^{-(\lambda_{13}+\lambda_{14})t} \quad (\text{Han \& Plummer, 2016})$$

Donde  $^{14}\text{C}_{\text{CID}}$  y  $^{14}\text{C}_i$  representan los valores de  $^{14}\text{C}$  en la muestra analizada y en el momento que inicia el intercambio de C, respectivamente; el valor de  $\lambda_{13}$  es una constante que representa la tasa de intercambio de C que ocurre en el sistema cada año ( $\text{a}^{-1}$ ), la cual se determina aplicando métodos estadísticos a muestras de distintas edades, tal como se describirá posteriormente. Por lo tanto, si se busca obtener el tiempo transcurrido entre el momento en que iniciaron tanto el intercambio de C como el decaimiento radioactivo con el momento en que se analizó la muestra, se debe despejar la ecuación anterior para obtener:

$$t = -\frac{1}{\lambda_{13}+\lambda_{14}} \ln\left(\frac{^{14}\text{C}_{\text{CID}}}{^{14}\text{C}_i}\right) \quad \text{Ec. 16}$$

Para que sea posible utilizar esta ecuación hay que determinar el valor de  $\lambda_{13}$ , para lo cual se debe tomar en cuenta que los cambios en el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  en el CID se deben a un proceso de primer orden. Por lo tanto, haciendo uso de la Ec. 3, se pueden representar los cambios de  $\delta^{13}\text{C}$  en el CID a través del tiempo de la siguiente forma:

$$(\delta^{13}\text{C}_S - \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}) = (\delta^{13}\text{C}_S - \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_i)e^{-\lambda_{13}t} \quad \text{Ec. 17}$$

Donde  $\delta^{13}\text{C}_S - \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3}$  representa el valor isotópico del CID en equilibrio con las rocas carbonatadas, mientras que  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  y  $\delta^{13}\text{C}_i$  representan los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  en la muestra analizada y en el momento que inicia el intercambio de C, respectivamente (Han & Plummer, 2016). Para fines de simplificación se suele considerar que el valor isotópico de las rocas de un acuífero carbonatado es muy similar al del estándar V-PDB ( $\delta^{13}\text{C}_S = 0 \text{‰}$ ).

Así, si despejamos el tiempo (t), tanto para la Ec. 16 ...

$$t = -\frac{1}{\lambda_{13} + \lambda_{14}} \ln(^{14}\text{C}_{\text{CID}}) + \frac{1}{\lambda_{13} + \lambda_{14}} \ln(^{14}\text{C}_i)$$

... como para la Ec. 17 ...

$$t = \frac{1}{\lambda_{13}} \left[ \ln(-\epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_i) - \ln(-\epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}) \right]$$

... es posible igualarlas para obtener:

$$\ln(^{14}\text{C}_{\text{CID}}) = \left(1 + \frac{\lambda_{14}}{\lambda_{13}}\right) \ln(-\epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}) + \ln(^{14}\text{C}_i) - \left(1 + \frac{\lambda_{14}}{\lambda_{13}}\right) \ln(-\epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_i) \quad \text{Ec. 18}$$



Esta ecuación es similar a la ecuación de una línea recta ( $y = mx + b$ ), de tal forma que, si se grafican los valores de  $\ln(^{14}C_{CID})$  Vs  $\ln(-\epsilon_{CO_3(s)-HCO_3} - \delta^{13}C_{CID})$  pertenecientes a distintas muestras de un mismo sistema, con métodos estadísticos es posible determinar una línea de regresión y su pendiente ( $1 + \lambda_{14}/\lambda_{13}$ ; Fig. 26), con lo cual se obtendría el valor de  $\lambda_{13}$  y sería posible aplicar la Ec. 18 para determinar la edad del agua (Han & Plummer, 2016).

Por las condiciones áridas de su sitio en estudio, Gonfiantini & Zuppi (2003) asumen que, antes de que inicie el intercambio de C y el decaimiento radioactivo, el CID alcanza el equilibrio con el  $CO_{2(g)}$  de la atmósfera, por lo que toman el valor de  $^{14}C_i \approx 100$  pmC al cual le corresponde un valor de  $\delta^{13}C = -17.1$  ‰ (cerca del punto de Mook). Cuando existen condiciones distintas y se asume que, antes de que inicie el intercambio de C y el decaimiento radioactivo, la evolución isotópica del C en el CID se encuentra cerca del punto de Tamer, se deberá adoptar un valor de  $^{14}C_i \approx 50$  pmC, al cual le corresponde un valor de  $\delta^{13}C = -12$  ‰ (Fig. 26).

A diferencia de los modelos de corrección para una sola muestra, que asumen que el contenido de  $^{14}C$  en el CID decae con una vida media de 5730 años y realizan un ajuste al valor inicial de  $^{14}C$  para corregir los efectos de reacciones geoquímicas, el modelo estadístico asume un valor inicial de  $^{14}C$  constante y estima la tasa de pérdida de  $^{14}C$  producida por el decaimiento y procesos geoquímicos. Además, en este modelo el valor inicial de  $^{14}C_i$  es representativo del sistema entero y no de una sola muestra, por lo que no se toma en cuenta los efectos que pudieran producir en el CID aguas modernas con alto contenido de  $^{14}C$  (Han & Plummer, 2016).

Sus principales limitaciones se deben al hecho de que, al no considerar las concentraciones de CID, existen procesos, como la oxidación de materia orgánica fósil, que pueden diluir el contenido de  $^{14}C$  en el CID sin alterar los valores de  $\delta^{13}C$ , por lo que no sería posible determinar el grado de dilución y resultaría en una edad sobrestimada. Además, este método no puede ser usado si la información de  $^{14}C$  Vs  $\delta^{13}C$  no muestra un comportamiento exponencial cuando es graficada (Han & Plummer, 2016).

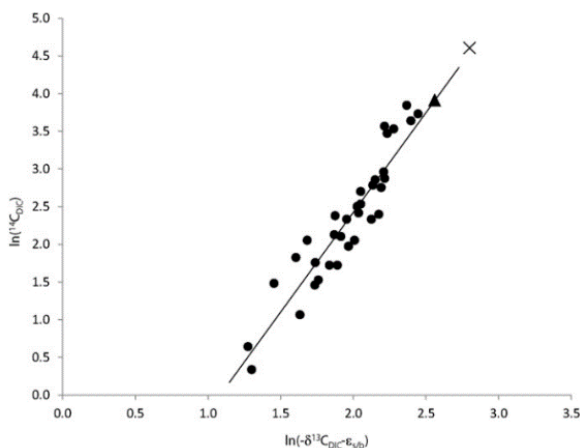


Fig. 26. Diagrama que muestra la información de  $\ln(-\epsilon_{CO_3(s)-HCO_3} - \delta^{13}C_{CID})$  Vs  $\ln(^{14}C_{CID})$  del CID en diferentes puntos del sistema kárstico de Libia, la cual fue obtenida por Gonfiantini & Zuppi (2003). La línea recta es la regresión lineal correspondiente al conjunto de datos. El símbolo X representa el punto donde  $^{14}C_i = 100$  pmC, al cual le corresponde un valor de  $\delta^{13}C = -17.1$  ‰ (cerca del punto de Mook), mientras que el símbolo  $\blacktriangle$  representa el punto donde  $^{14}C_i = 50$  pmC, al cual le corresponde un valor de  $\delta^{13}C = -12$  ‰ (cerca del punto de Tamer). Tomada de Han & Plummer, 2016.

El modelo desarrollado por Gonfiantini & Zuppi (2003) considera que la dilución del  $^{14}\text{C}$  en el CID es un proceso de primer orden que solo es producido por su intercambio isotópico con las rocas carbonatadas del acuífero, sin embargo, existen otros procesos geoquímicos (e.g. dedolomitización, metanogénesis o algún tipo de mezcla de aguas) cuyas reacciones en conjunto también se comportan como procesos de primer orden y se ajustan a un comportamiento exponencial, por lo que Han et al. (2014) ampliaron el método para tomarlos en cuenta.

Han et al. (2014) solo modifican el método propuesto por Gonfiantini & Zuppi (2003) de manera conceptual, ya que su valor de  $\lambda_{13}$  toma en cuenta todos los procesos geoquímicos que ocurren en el acuífero y no solo el intercambio isotópico del CID con las rocas carbonatadas. Por lo tanto, en vez de considerar que el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  se aproxima a  $\delta^{13}\text{C}_s - \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3}$  cuando  $t \rightarrow \infty$  (lo que ocurriría si solo interviniera el intercambio de C entre el CID y las rocas carbonatadas), consideran que se aproxima a un valor definitivo ( $\delta^{13}\text{C}_\infty$ ) producto de todos los procesos geoquímicos (Fig. 27).

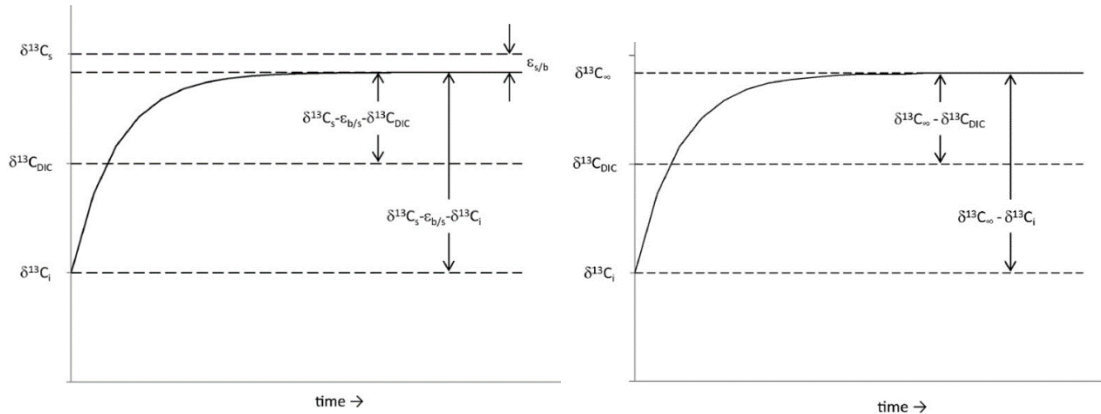


Fig. 27. Incremento del valor de  $\delta^{13}\text{C}$  en el CID debido a procesos de primer orden. Izquierda: cuando solo existe intercambio de C entre el CID y las rocas carbonatadas y  $t \rightarrow \infty$ , el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  en el CID se aproxima a  $\delta^{13}\text{C}_s - \epsilon_{\text{CO}_3(\text{s})-\text{HCO}_3}$ . Derecha: cuando se toman en cuenta varios procesos geoquímicos y  $t \rightarrow \infty$ , el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  en el CID se aproxima a un valor de  $\delta^{13}\text{C}_\infty$ . Tomada de Han & Plummer, 2016.

Análogamente al modelo de Gonfiantini & Zuppi (Ec. 18), en el modelo de Han et al. (2014) se obtiene el valor de  $\lambda_{13}$  a partir de la regresión lineal y la pendiente resultante de graficar los valores de  $\ln(^{14}\text{C}_{\text{CID}})$  Vs  $\ln(\delta^{13}\text{C}_\infty - \delta^{13}\text{C}_{\text{CID}})$  haciendo uso de la siguiente fórmula:

$$\ln(^{14}\text{C}_{\text{CID}}) = \left(1 + \frac{\lambda_{14}}{\lambda_{13}}\right) \ln(\delta^{13}\text{C}_\infty - \delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}) + \ln(^{14}\text{C}_i) - \left(1 + \frac{\lambda_{14}}{\lambda_{13}}\right) \ln(\delta^{13}\text{C}_\infty - \delta^{13}\text{C}_i)$$

(Han & Plummer, 2016)

### 3.11 MODELOS GEOQUÍMICOS DE BALANCE DE MASAS

Estos modelos se basan en el balance de reacciones químicas que describen la evolución química e isotópica que ocurre entre una composición inicial y final del agua, donde la composición inicial suele ser hipotética cuando no es posible muestrearla y la composición final es determinada a través de una muestra reciente. Los modelos se construyen de manera que, al introducirle los parámetros iniciales, sean capaces de calcular una composición final idéntica a la observada. De esta manera, el contenido inicial de  $^{14}\text{C}$  en el CID, el cual puede ser determinado de forma empírica o con el uso de los modelos de corrección para una sola muestra, debe ser ajustado debido a los efectos de las

reacciones geoquímicas, de la transferencia de masas y del fraccionamiento isotópico que sufre durante su recorrido hasta alcanzar la composición final (Han & Plummer, 2016).

Cada uno de estos modelos es una combinación de procesos, en los que gases y minerales deben ser disueltos o precipitados a partir de la composición inicial del agua y conforme evoluciona química e isotópicamente hasta su composición final. Por esta razón, y debido a la variedad de escenarios que existen en los sistemas de agua subterránea, normalmente existen muchos caminos que pueden terminar con una misma composición final y, por lo tanto, diferentes modelos que nos pueden llevar al resultado deseado. Cada uno de estos modelos puede resultar en distintas edades de  $^{14}\text{C}$ , por esta razón es importante utilizar valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  y corroborar que los valores modelados coincidan con los observados, de tal forma que se pueda discriminar entre los posibles modelos y reducir la incertidumbre al calcular las edades de  $^{14}\text{C}$  (Han & Plummer, 2016).

### 3.11.1 MODELO GEOQUÍMICO DE COETSIRS & WALRAEVENS

Existen zonas de estudio donde no se presentan las condiciones hidrogeológicas ideales para que los modelos de corrección anteriormente descritos sean aplicables, ya que se pueden producir ciertas reacciones hidrogeoquímicas que influyen en el  $^{14}\text{C}$  del agua subterránea y aumentan la complejidad para determinar su edad. Tal es el caso de Coetsiers & Walraevens (2009), donde los valores de  $^{14}\text{C}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  del agua subterránea de su zona de estudio son influenciados por la oxidación de materia orgánica, disolución de calcita y metanogénesis, lo que a su vez puede aumentar o disminuir la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  en el agua. Por estas razones, estos autores propusieron un modelo para corregir la radioactividad inicial de  $^{14}\text{C}$  tomando en cuenta las concentraciones de C provenientes de las diferentes fuentes que influyen en el CID del agua subterránea.

Para corroborar que este método es aplicable al contexto del área que se desea estudiar, primero se debe comparar el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  medidos en la muestra con los valores calculados a partir de una fórmula propuesta por Coetsiers & Walraevens (2009), la cual toma en cuenta las concentraciones de C proveniente de las diferentes fuentes ( $C_T$ ): el  $\text{CO}_2$  disuelto durante la recarga ( $C_{\text{Rec}}$ ), la oxidación de materia orgánica ( $C_{\text{Fe}}$  y  $C_{\text{SO}_4}$ ), la disolución de calcita ( $C_{\text{Cal}}$ ) y la metanogénesis ( $C_{\text{CH}_4}$ ); así como los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  del CID en el agua somera de la zona de recarga ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Rec}}$ ), de la calcita ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$ ), de la materia orgánica ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{MO}}$ ) y del CID producto de la metanogénesis ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ).

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(C_{\text{Rec}})(\delta^{13}\text{C}_{\text{Rec}}) + (C_{\text{Cal}})(\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}) + (C_{\text{Fe}})(\delta^{13}\text{C}_{\text{MO}}) + (C_{\text{SO}_4})(\delta^{13}\text{C}_{\text{MO}}) + (C_{\text{CH}_4})(\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4})}{C_T}$$

**Ec. 19**

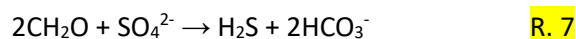
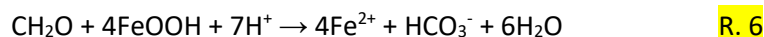
Si ambos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  muestran una buena correspondencia, significa que el método es aplicable y que el agua subterránea ha sido influenciada por las fuentes de C propuestas por Coetsiers & Walraevens (2009). Según estos autores, los factores que componen la **Ec. 19** consideran la influencia de estas distintas fuentes de C a través de los siguientes criterios:

#### ***Oxidación de Materia Orgánica***

La oxidación de la materia orgánica a  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  puede ocurrir a través de la reducción de  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeOOH}$  o  $\text{SO}_4^{2-}$ , la cual produce valores de  $\delta^{13}\text{C}$  comparables a los del C orgánico ( $\approx -25\text{‰}$ ) y, por lo tanto, vuelve más negativos los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  en el agua subterránea. Coetsiers & Walraevens (2009) consideran la reducción de  $\text{FeOOH}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  como las más importantes, ya que aportan

sustanciales concentraciones de C al agua, mientras que desprecian la reducción de O<sub>2</sub> y MnO<sub>2</sub> por aportar concentraciones muy pequeñas. Además, debido a que la disolución de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en el agua subterránea es un fenómeno reciente a escala geológica (producido por la contaminación de la actividad agroindustrial), se asume que en el momento que las aguas subterráneas se infiltraron las concentraciones de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> eran despreciables, por lo que la reducción de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no influye en los valores de δ<sup>13</sup>C y es ignorada.

Durante la oxidación de la materia orgánica, por cada mol de FeOOH que es reducido ¼ de mol de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> se disuelve en el agua (R. 6), mientras que para el caso del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> el aporte es mayor, ya que por cada mol de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> que es reducido se disuelven 2 moles de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (R. 7).



Según Clark & Fitz (1997), el valor de δ<sup>13</sup>C en el agua subterránea que ha sido influenciada por la reducción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> puede calcularse con la siguiente formula:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{SO}_4} = \frac{(\delta^{13}\text{C}_{\text{Ctrecarga}})(\text{mCt}_{\text{recarga}}) + (\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}})(2\text{mH}_2\text{S})}{(\text{mCt}_{\text{recarga}}) + (2\text{mH}_2\text{S})} \quad \text{Ec. 20}$$

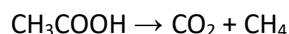
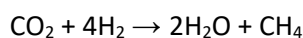
Donde, mCt<sub>recarga</sub>= concentración molar de CID en el agua somera de la zona de recarga; δ<sup>13</sup>C<sub>Ctrecarga</sub>= valor de δ<sup>13</sup>C en el CID del agua somera de la zona de recarga; δ<sup>13</sup>C<sub>CH<sub>2</sub>O</sub>= valor de δ<sup>13</sup>C de la materia orgánica; y mH<sub>2</sub>S= concentración de H<sub>2</sub>S formado por la reducción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Si este valor de δ<sup>13</sup>C no coincide con el valor medido en la muestra de agua subterránea, significa que existe la influencia de algún otro proceso hidrogeoquímico.

### **Disolución de Calcita**

Debido a que los depósitos de rocas calizas tienen valores de δ<sup>13</sup>C muy próximos a 0 ‰ y de <sup>14</sup>C= 0 pmC, la disolución de calcita (R. 5) es un proceso que puede incrementar considerablemente el valor de δ<sup>13</sup>C del CID y sobrestimar el cálculo de su edad volviéndola más antigua. En condiciones de sistema cerrado este proceso suele aumentar el valor de δ<sup>13</sup>C del CID de -24 hasta ~-12.5 ‰, mientras que, en condiciones de sistema abierto, con un constante suministro de CO<sub>2</sub> atmosférico, suele aumentarlo hasta ~-15 ‰ (Coetsiers & Walraevens, 2009).

### **Metanogénesis**

En aguas subterráneas ricas en materia orgánica, las dos principales maneras en las que se produce la metanogénesis es a través de la reducción del CO<sub>2(g)</sub> con hidrógeno gaseoso y por la fermentación de acetatos (Conrad, 2005):



En estas reacciones las bacterias consumen mayormente <sup>12</sup>C, por lo que la producción de CH<sub>4</sub> suele provocar un aumento en los valores de δ<sup>13</sup>C en el CID del agua subterránea. Considerando el factor de enriquecimiento isotópico del metano observado en sedimentos marinos y asociado a la reducción de CO<sub>2</sub> establecido por Withicar et al. (1986; ε<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub></sub> = 77 ‰), junto al valor de δ<sup>13</sup>C de la materia orgánica (δ<sup>13</sup>C<sub>CH<sub>2</sub>O</sub>), Coetsiers & Walraevens (2009) determinan el valor de δ<sup>13</sup>C del CID producido por la metanogénesis (δ<sup>13</sup>C<sub>CID-CH<sub>4</sub></sub>) a través de la siguiente formula:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CID-CH}_4} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}} + \frac{1}{2}(\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{-CH}_4}) \quad \text{Ec. 21}$$

Antes de determinar la influencia de las diferentes fuentes de C al CID y poder aplicar su modelo de corrección, Coetsiers & Walraevens (2009) comparan los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de diferentes muestras de agua subterránea con sus respectivas concentraciones de iones mayores para tratar de estimar las concentraciones de C que aporta cada una de las fuentes.

Al comparar los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  con las concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$  (Fig. 28 Sup. Izq.), observaron los efectos producidos por la oxidación de materia orgánica y la disolución de calcita: ambas ponen en solución el  $\text{HCO}_3^-$  aumentando sus concentraciones, sin embargo, la oxidación de materia orgánica disminuye los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , la disolución de calcita los aumenta, y la metanogénesis produce un aumento superior al de la disolución de calcita.

Coetsiers & Walraevens (2009) determinaron que algunas de sus muestras con altos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y altas concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$  son producto del intercambio catiónico asociado a la disolución secundaria de calcita generada por la interacción del NaCl presente en los sedimentos del acuífero con el  $\text{CaHCO}_3$  del agua subterránea. La magnitud del intercambio catiónico es determinada a través del parámetro  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{Corrected}}$  propuesto por Stuyfzand (1986), el cual es utilizado para determinar la intrusión de agua salobre y consiste en la suma de las concentraciones de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  corregidas por la contribución de sales marinas:

$$(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{Corrected}} = [\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+}] - 1.061[\text{Cl}^-] \quad \text{Ec. 22}$$

Al graficar los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  con los del parámetro  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{Corrected}}$  (Fig. 28 Sup. Der.), los autores reconocieron dos grupos de muestras: un grupo (línea punteada) muestra un incremento en ambos valores que se puede explicar por la disolución adicional de calcita producida por el intercambio catiónico, mientras que un segundo grupo (línea sólida) refleja valores bajos para el parámetro  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{Corrected}}$  y un incremento en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , donde los valores más enriquecidos de  $\delta^{13}\text{C}$  pueden ser explicados por reacciones metanogénicas y los más negativos por la oxidación de materia orgánica.

Al observar las relaciones entre los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  se reconocen dos grupos (Fig. 28 Inf. Izq.): uno muestra un incremento de ambos valores producto de la disolución de calcita (líneas intermitentes), mientras que el otro (línea sólida) muestra bajas concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  con un aumento en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ . En este último caso, el intercambio catiónico pudo haber reducido las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  o procesos metanogénicos han aumentado los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  sin haber afectado las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Al graficar los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  se reconocen tres grupos (Fig. 28 Inf. Der.): el grupo conformado por bajos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y altas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  (flecha vertical) corresponde a muestras tomadas de una profundidad somera que tienen una influencia directa del  $\text{CO}_2(\text{g})$  del suelo y que, posteriormente, son afectadas por la reducción de  $\text{SO}_4^{2-}$ , lo cual conserva los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y disminuye las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ ; otro grupo (flecha horizontal intermitente) muestra bajas concentraciones  $\text{SO}_4^{2-}$  con un aumento en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , lo cual es producto de la metanogénesis; un tercer grupo (línea punteada) muestra valores intermedios en las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  con un aumento en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , donde se cree que las muestras son influenciadas por el intercambio catiónico, con excepción de las que presentan bajas concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ , las cuales muestran concentraciones elevadas de Fe que posiblemente son

producidas por la disolución de siderita que, al igual que la calcita, produce un aumento en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  del agua subterránea.

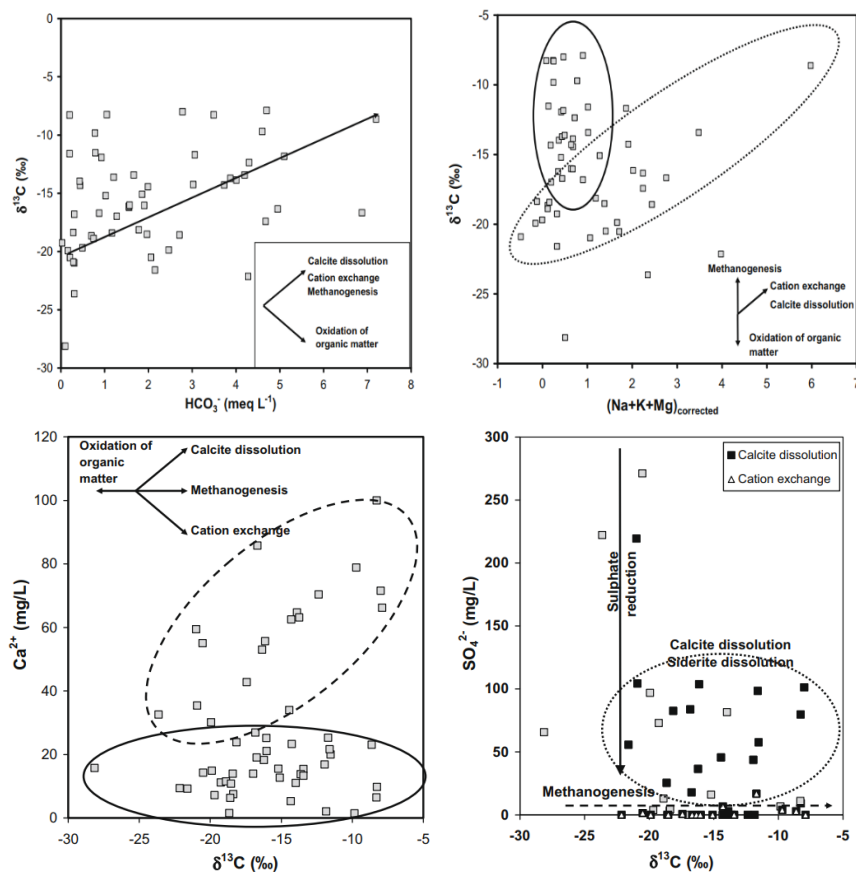
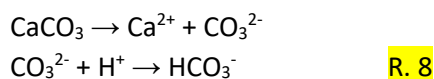


Fig. 28. Sup. Izq. Relación entre los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . Sup. Der. Relación entre los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{corrected}}$ . Inf. Izq. Relación entre los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Inf. Der. Relación entre los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Imágenes tomadas de Coetsiers & Walravens (2009) correspondientes a agua subterránea de Bélgica.

Para determinar la influencia de las diferentes fuentes de C al CID (C proveniente de la recarga, de la oxidación de materia orgánica, de la disolución de calcita y de la metanogénesis), Coetsiers & Walravens (2009) utilizan las concentraciones de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$  para estimar las concentraciones de C proveniente de la disolución de calcita ( $C_{\text{CaI}}$ ), de la reducción de óxidos de Fe ( $C_{\text{Fe}}$ ), de la reducción de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $C_{\text{SO}_4}$ ) y de la producción de  $\text{CH}_4$  ( $C_{\text{CH}_4}$ ); mientras que para la concentración del CID proveniente de la recarga ( $C_{\text{Rec}}$ ), toman una muestra de agua subterránea somera en la zona de recarga y la miden directamente (0.33 mmol/l; Fig. 29).

Al determinar la concentración de  $C_{\text{CaI}}$  toman en cuenta las sigs. reacciones:



Donde se observa que: por cada mol de  $\text{Ca}^{2+}$  que es disuelto, un mol de  $\text{HCO}_3^-$  se disuelve. Por esta razón consideran que la fracción del CID proveniente de la disolución de calcita ( $C_{\text{CaI}}$ ) es igual a la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en la muestra, con la excepción de aquellas en las que su concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  ha sido reducida por intercambio catiónico (como lo indica el parámetro  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{corrected}}$ ), en

las cuales  $C_{Ca}$  es igual a las concentraciones de  $Ca^{2+}$  multiplicadas por un factor obtenido a partir del incremento observado en las concentraciones de  $Na^+$ ,  $K^+$ , y  $Mg^{2+}$ .

De acuerdo con la reacción **R. 6**: por cada cuatro moles de  $Fe^{2+}$  disueltos, un mol de  $HCO_3^-$  se disuelve. Por lo tanto, la concentración de  $C_{Fe}$  se considera como un cuarto de la concentración del  $Fe^{2+}$  que hay en solución. Aunque, después de haber ocurrido la reducción de  $Fe^{3+}$ , la concentración de  $Fe^{2+}$  puede disminuir por la precipitación de pirita en zonas reductoras de  $SO_4^{2-}$  o por la precipitación de siderita (como puede ser el caso de muestras con muy bajas concentraciones de  $Fe^{2+}$ ), estos efectos son ignorados debido al pequeño aporte que estas reacciones tienen a la concentración de C.

Para determinar la concentración de  $C_{SO_4}$  es necesario conocer la diferencia de las concentraciones de  $SO_4^{2-}$  que existe entre la muestra ( $[SO_4^{2-}]_M$ ) y el agua somera de su respectiva zona de recarga ( $[SO_4^{2-}]_R$ ), ya que, de acuerdo con la reacción **R. 7**: por cada mol de  $SO_4^{2-}$  que es reducido se disuelven 2 moles de  $HCO_3^-$ . Por lo tanto, el valor de  $C_{SO_4}$  se considera como el doble de esta diferencia ( $C_{SO_4} = 2([SO_4^{2-}]_M - [SO_4^{2-}]_R)$ ). Los autores consideran que los sitios donde se encuentran altas concentraciones de  $SO_4^{2-}$  indican que los procesos metanogénicos juegan un papel despreciable.

En el caso de la concentración de  $C_{CH_4}$ , los autores mencionan que la producción de un mol de  $CH_4$ , en combinación con la disolución de calcita, disuelve dos moles de  $HCO_3^-$ , sin embargo, cuando las concentraciones de  $CH_4$  no son medidas se calculan al restarle los valores de  $C_{Rec}$ ,  $C_{Ca}$ ,  $C_{Fe}$  y  $C_{SO_4}$  a la concentración de CID que hay en cada muestra ( $C_{CH_4} = C_T - (C_{Rec} + C_{Ca} + C_{Fe} + C_{SO_4})$ ).

Una vez que se han obtenido todos estos datos y que se ha corroborado que los valores de  $\delta^{13}C$  medidos en las muestras corresponden con los calculados con la **Ec. 19** (**Fig. 29**), se procede a calcular la fracción de C que cada una de las fuentes aporta al CID y se establece cuáles de estas fracciones aportan radioactividad de  $^{14}C$  (**Fig. 30**). De manera convencional, se considera que el C originado a partir del  $CO_{2(g)}$  del suelo tiene una radioactividad de  $^{14}C$  moderna ( $pmC = 100$ ), mientras que la del C proveniente de la disolución de calcita es nulo debido a su antigüedad ( $pmC = 0$ ), por lo tanto, solo resta determinar la radioactividad de  $^{14}C$  proveniente de la materia orgánica. Es evidente que el C originado a partir del  $CO_2$  del suelo proviene de la materia orgánica, sin embargo, dependiendo del contexto de la zona de estudio, la materia orgánica del subsuelo que es oxidada por el agua subterránea puede ser moderna ( $0 < pmC \leq 100$ ) o muy antigua ( $pmC = 0$ ).

Sample	$\delta^{13}C_{measured}$ (‰)	$C_{recharge}$	$Ca^{2+}$	$C_{calcite}$	$Fe^{2+}$	$C_{Fe}$	$SO_4^{2-}$	$C_{SO_4}$	$C_{CH_4}$	$C_t$	$\delta^{13}C_{calculated}$ (‰)
02/78	-12.37	0.33	1.76	1.76	0.08	0.02	0.00	1.88	0.31	4.30	-12.64
02/35	-8.00	0.33	1.79	1.79	0.29	0.07	1.06	0.55	0.00	2.74	-8.52
02/32	-11.70	0.33	0.63	1.50	0.18	0.04	0.17	1.04	0.15	3.07	-11.12
01/851	-8.26	0.33	0.24	0.24	0.24	0.06	0.10	0.17	0.25	1.05	-9.46
01/882	-13.98	0.33	0.28	0.28	0.59	0.15	0.85	0.19	0.10	1.05	-13.93
01/849	-18.89	0.33	0.13	0.13	0.15	0.04	0.14	0.26	0.00	0.75	-19.34
02/27	-9.71	0.33	1.97	1.97	0.05	0.01	0.04	1.88	0.42	4.61	-11.45
02/97	-14.30	0.33	1.56	1.56	0.06	0.02	0.07	1.73	0.10	3.74	-14.09
02/29	-13.73	0.33	1.58	1.58	0.15	0.04	0.00	1.88	0.05	3.87	-14.81
01/739	-8.63	0.33	0.58	3.44	0.00	0.00	0.03	2.50	0.93	7.20	-8.81

Fig. 29. Tabla que muestra las concentraciones de C en el CID ( $C_i$ ) proveniente de las distintas fuentes ( $C_{Rec}$ ,  $C_{Ca}$ ,  $C_{Fe}$ ,  $C_{SO_4}$  y  $C_{CH_4}$ ; mmol/L) y los valores de  $\delta^{13}C$  que fueron medidos y calculados por Coestsiers & Walraevens (2009) para pozos de agua subterránea en Bélgica. Imagen tomada de Coestsiers & Walraevens (2009).

Cuando se considera que la materia orgánica oxidada en el subsuelo es muy antigua, la única fuente de radioactividad de  $^{14}C$  es el  $CO_2$  disuelto durante la recarga ( $C_{Rec}$ ), por lo que la corrección de la radioactividad inicial de  $^{14}C$  ( $qA_0$ ) resulta en valores muy pequeños, incluso menores a los de la radioactividad medida en las muestras, lo cual genera edades negativas (**Fig. 30**). Esto demuestra

que buena parte de la materia orgánica oxidada es de origen moderno. Al considerar que la materia orgánica oxidada es moderna ( $p\text{mC} = 100$ ) solo se ignora la fracción de C proveniente de la disolución de calcita ( $C_{\text{Cal}}$ ), por lo que  $qA_0$  resulta en valores radioactividad de  $^{14}\text{C}$  convincentes, mayores a los medidos en las muestras, que producen edades positivas menores a las convencionales (Fig. 30). Solo una muestra presenta edad negativa y se cree que probablemente es debido al alto aporte de C proveniente de la disolución de calcita ( $C_{\text{Cal}}$ ).

Sample	$C_{\text{recharge}}$ (%)	$C_{\text{calcite}}$ (%)	$C_{\text{Fe}}$ (%)	$C_{\text{SO}_4}$ (%)	$C_{\text{CH}_4}$ (%)	$^{14}\text{C}$ (pmC) (A)	$q \cdot A_0$ ( $C_{\text{org}} = 0\text{pmC}$ )	COD ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ )	$q \cdot A_0$ ( $C_{\text{org}} = 100\text{pmC}$ )	$^{14}\text{C}$ age ( $C_{\text{org}} = 0\text{pmC}$ )	$^{14}\text{C}$ age ( $C_{\text{org}} = 100\text{pmC}$ )	$T_{\text{conv}}$ (years)
02/78	0.08	0.41	0.00	0.44	0.07	41	8	5	59.1	-13509	3020	7371
02/35	0.12	0.65	0.03	0.20	0.00	38.4	12	6	34.9	-9615	-792	7912
02/32	0.11	0.49	0.01	0.34	0.05	34.1	11	22	51.1	-9353	3339	8894
01/851	0.31	0.23	0.06	0.16	0.24	58.6	31	6	76.7	-5264	2220	4418
01/882	0.31	0.27	0.14	0.18	0.10	57.1	31	<5	73.1	-5049	2039	4633
01/849	0.44	0.17	0.05	0.35	0.00	42.3	44	5	83.4	-326	5614	7113
02/27	0.07	0.43	0.00	0.41	0.09	40.7	7	<5	57.2	-14552	2811	7432
02/97	0.09	0.42	0.00	0.46	0.03	43	9	<5	58.2	-12929	2502	6977
02/29	0.09	0.41	0.01	0.48	0.01	47.5	9	7	59.2	-13751	1824	6154
01/739	0.05	0.48	0.00	0.35	0.13	30	5	21	52.2	-14812	4579	9953

Fig. 30. Tabla que muestra las fracciones porcentuales del aporte de C proveniente de las distintas fuentes ( $C_{\text{ReC}}$ ,  $C_{\text{Cal}}$ ,  $C_{\text{Fe}}$ ,  $C_{\text{SO}_4}$  y  $C_{\text{CH}_4}$ ), la radioactividad inicial de  $^{14}\text{C}$  una vez que se la ha aplicado el método de corrección ( $qA_0$ ), así como los resultados del cálculo de la edad del agua de manera convencional ( $T_{\text{conv}}$ ) y con la aplicación del método de corrección ( $^{14}\text{C}_{\text{age}}$ ).

Un buen indicador de la cantidad de materia orgánica que hay disponible para ser oxidada en el agua subterránea es la demanda química de oxígeno (DQO;  $\text{mgO}_2/\text{L}$ ), ya que cada 32  $\text{mgO}_2/\text{L}$  corresponden a un  $\text{mmol}/\text{L}$  de materia orgánica disponible para ser oxidada, sin embargo, las concentraciones de Fe y Mn pueden interferir en su interpretación. Otra opción es medir el contenido de C orgánico total (COT), que indica la concentración de carbono enlazado orgánicamente y da una mejor interpretación de la materia orgánica disuelta en el agua subterránea (Coetsiers & Walraevens, 2009).



## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 TOMA DE MUESTRAS DE $^{14}\text{C}$ EN AGUAS SUBTERRÁNEAS

Para este trabajo la toma de muestras se llevó a cabo en doce pozos de agua subterránea de la red pública que abastece la alcaldía de Iztapalapa (administrados por el SACMEX) y en el Peñón de los Baños (un manantial termal donde se congregaban los habitantes nativos pero que, debido a la sobreexplotación moderna del agua subterránea, actualmente es un pozo privado que funciona para abastecer unos baños medicinales; Fig. 31). A estos pozos se les midieron algunos parámetros fisicoquímicos (temperatura, pH, Eh, CE y STD) y se les recolectó una muestra de hasta 50 L de agua que fue tratada para analizar sus composiciones de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ .

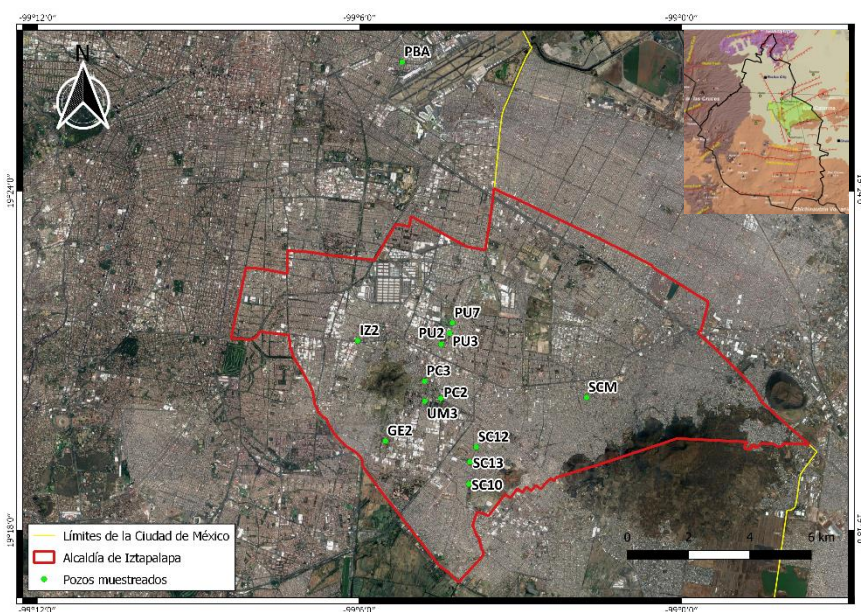


Fig. 31. Mapa donde se representa la ubicación de los pozos que se analizaron en este trabajo con sus respectivas siglas (Tabla 2).

La selección de los doce pozos se hizo en base al criterio de Mifflin (1968). Este criterio considera que, en un contexto litológico en donde existen rocas carbonatadas, los minerales de yeso, anhidrita y halita tienen una mayor solubilidad, por lo que existe un aumento en las concentraciones de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en el agua subterránea conforme ésta fluye a través de las rocas.

Tomando esto en cuenta, se utilizó como referencia el estudio realizado por Olea-Olea, S. (2019), en el que se analizaron los parámetros fisicoquímicos de alrededor de 400 pozos de agua subterránea dentro de la cuenca de México. De este estudio se eligieron doce pozos de fácil accesibilidad ubicados dentro de los límites de la alcaldía de Iztapalapa, con las mayores concentraciones de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Además, se tomaron sus datos de profundidad, parámetros fisicoquímicos, y concentración de iones mayores ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) de cada uno de ellos para calcular la cantidad de reactivos que se necesitan para precipitar el CID del agua subterránea, para complementar los resultados isotópicos, y para aplicar algunos modelos de corrección (Tabla 2).

Tabla 2. Profundidad y parámetros fisicoquímicos para c/u de los pozos muestreados en este trabajo según la información tomada de Olea-Olea, S., (2019). LD: Limite de Detección.

Pozo	Siglas	Profundidad (m)	T (°C)	pH	Eh (mV)	CE (μS/cm)	STD	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe	Mn
							(ppm)			mg/L									
Sta. Catarina 10	SC10	299	20.1	8.03	-63.8	1677	842	1.2	10	353.2	24.9	58.6	75.4	1089.5	198.0	<LD	211.5	0.126	0.273
Sta. Catarina 12	SC12	263	20.8	7.7	-47.1	1368	679	1.6	17	287.3	16.4	65.6	73.1	923.3	172.1	<LD	220.0	0.263	1.090
Sta. Catarina 13	SC13	276	20.3	7.79	-52.3	1302	657	2.4	13	270.3	18.2	61.2	72.7	965.7	176.9	<LD	148.9	0.400	0.826
Panteón Civil 2	PC2	349	20.7	7.83	-54.1	1131	573	4.31	9	182.7	15.0	72.8	91.5	553.9	171.6	<LD	262.2	0.352	1.102
Panteón Civil 3	PC3	252	21.9	8.09	-66.5	1395	697	5.92	6	248.7	21.6	68.4	94.8	450.6	171.9	<LD	519.9	0.177	0.347
Unidad Modelo 3	UM3	299	21.3	7.85	-54.1	1377	688	8.3	18	153.1	14.3	73.2	93.8	409.0	139.5	<LD	412.2	0.319	1.380
Purísima 2	PU2	135	24.9	7.79	-57.4	1356	694	1.8	10	185.4	17.0	53.2	63.2	586.2	165.7	<LD	131.3	0.087	0.234
Purísima 3	PU3	209	22.9	7.94	-60.5	1390	690	2.8	9	253.4	26.1	67.2	91.3	1066.9	301.7	<LD	16.0	0.242	0.289
Purísima 7	PU7	149	25.1	7.77	-50.3	1520	759	< LD	12	243.0	25.3	40.9	50.8	761.3	225.2	<LD	11.8	0.094	0.134
Iztapalapa 2	IZ2	148	23.9	7.67	-45.3	1853	934	1.8	25	228.3	23.7	81.7	96.9	769.4	223.4	<LD	223.6	0.026	1.051
Granjas Estrella 2	GE2	249	20.6	7.6	-42	1018	510	3.4	24	122.8	13.3	76.5	85.5	290.8	96.9	4.4	433.0	0.064	0.083
Sta. Cruz Meyehualco	SCM	349	23	8.26	-77.3	1764	881	4.33	< LD	382.0	31.3	51.7	84.7	804.4	184.4	<LD	562.8	0.042	0.116
Peñón de los Baños	PBA	-	45.1	6.2	29.6	2540	1250	< LD	> 50	364.4	81.2	121.2	199.8	1030.5	722.1	<LD	19.3	1.297	1.917

Los pozos que fueron elegidos para el muestreo son administrados por el SACMEX, lo que nos facilitó la ubicación y la entrada a cada uno de ellos gracias a su disponibilidad por colaborar en este trabajo.

Para el buen muestreo del agua subterránea, el pozo de extracción debe ser purgado antes de tomar la muestra (en caso de que el pozo no sea utilizado frecuentemente) para alcanzar las condiciones físicas y químicas estacionarias, por lo que se debe procurar bombear tres veces su volumen y, en caso de que el pozo sea reciente, se toma en cuenta la contaminación producida por algún aditivo utilizado durante su perforación (Clark & Fitz, 1997). En este caso se omitió este último paso, ya que los pozos muestreados son parte de la red del SACMEX y se encuentran en constante uso desde hace décadas.

Ya que la medición de la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  se realizó a través del método de LSC, fue necesario precipitar entre 25 y 30 g de carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ ) para obtener alrededor de 1.8 gr de C, lo necesario para determinar tanto la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  como su firma de  $\delta^{13}\text{C}$ . Este proceso se realizó usando como referencia la metodología planteada por la IAEA (2007), Clark & Fitz (1997) y el Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR) de la UNAM.

El dispositivo en el que se recolectaron las muestras para su precipitado se trató de que fuera lo más parecido al usado por la IAEA (2007), con un volumen de alrededor de 50 L y con una morfología que permitiera la acumulación del  $\text{BaCO}_3$  (Fig. 32). Para tratar de replicar este dispositivo, en un primer intento se usó un tambo de 60 L al cual se le hizo un orificio en el fondo y se conectó a una válvula y a un recipiente de 1 L usando pegamento, con la finalidad de capturar el precipitado (Fig. 32). Sin embargo, su fondo plano evitó la acumulación del precipitado (a pesar de que se intentó acumular sin éxito con una espátula adherida a una barra para alcanzar el fondo) y su tapa permitía la interacción con el  $\text{CO}_2(\text{g})$  atmosférico, por lo que se contaminaba con C moderno. Después de este primer intento se consiguió en un mercado local un recipiente con forma de botella de 50 L, hecho de polietileno de alta densidad y con una boquilla convexa que permite la acumulación del precipitado, a la cual se le mandaron hacer unas conexiones de Nylamid®, de tal forma que pudiera conectarse a una válvula de paso y después a un recipiente Nalgene® de HDPE de 1 L, en el cual se captó el precipitado (Fig. 32). Con la desventaja de que, para permitir la sedimentación después de llenar el recipiente con el volumen de agua necesario y mezclarlo con los reactivos, la pesada muestra debe ser cargada y montada sobre su base.



Fig. 32. De Izq. a Der. Dispositivo de precipitación utilizado por la IAEA. Primer intento de réplica. Dispositivo final construido para este trabajo. Recipiente de 1L donde se captura el precipitado.

El dispositivo fue diseñado para evitar transportar grandes volúmenes de agua, para realizar el procedimiento del precipitado directamente en el sitio donde se ubica el pozo de muestreo (al cual debe permitírsele asentar por más de una hora), y para evitar su manipulación y una consecuente contaminación. Sin embargo, debido a que solo contamos con un dispositivo (el cual debe ser lavado detalladamente entre cada muestreo con una solución ácida de agua desionizada y ácido clorhídrico (HCl) al 10% para evitar contaminación) y a la limitada accesibilidad del SACMEX para llevarnos a cada uno de los sitios, se decidió tomar la muestra y transportarla a Ciudad Universitaria para precipitarla y tratarla en el LUR, dentro del Instituto de Investigaciones Antropológicas.

Tomando en cuenta lo anterior, los muestreos (Fig. 33) se realizaron entre los meses de marzo y abril del 2019, cada tercer día (lunes, miércoles y viernes), de tal forma que la mañana del primer día se aprovechó para ir a un sitio, tomar la muestra, analizar sus parámetros fisicoquímicos y llevarla al laboratorio, para que por la tarde se pudiera acumular el precipitado. Durante el llenado del recipiente fue importante evitar salpicaduras para prevenir intercambio con el CO<sub>2</sub> atmosférico, por lo que se procuró llenarlo con una manguera colocada en el fondo del tanque y se dejó que el agua se derramara antes de sacar la manguera y cerrarlo. El segundo día se aprovechó para realizar el lavado del dispositivo y preparar el material, este proceso pudo llegar a tomar hasta cuatro horas ya que un buen lavado debe permitir que la solución ácida este en contacto con toda la superficie interna por más de una hora y, debido a que el recipiente de 50 L fue lavado con 10 L de solución ácida, el dispositivo debió ser dejado en reposo por varias horas y en diferentes posiciones para después ser enjuagado (al menos tres veces) con agua desionizada. De esta manera fue posible repetir la rutina cada tercer día y tomar las doce muestras en un tiempo aproximado de cuatro semanas.



Fig. 33. Fotos tomadas durante el muestreo de los pozos.

#### 4.2 PRECIPITADO Y FILTRADO DE LA MUESTRA

Para precipitar el BaCO<sub>3</sub> de nuestras muestras fue necesario convertir las diferentes especies de CID a carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), que después debió ser precipitado con bario disuelto (Ba<sup>2+</sup>) agregado en forma de cloruro de bario dihidratado (BaCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O). Debido a que la distribución de las distintas especies de carbonatos en el agua depende fuertemente del pH y a que el CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> empieza a dominar cuando existe un pH mayor a 10.3 (Fig. 13), es necesario elevar el pH de las muestras por encima de este valor para asegurar la precipitación total del CID.

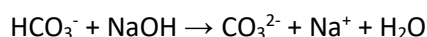
El volumen de muestra y la cantidad de reactivos utilizados en los dos primeros intentos se definieron de acuerdo con la metodología implementada por la IAEA (2017), en donde, independientemente de la concentración de iones en el agua subterránea (se menciona que la cantidad de muestra depende de la alcalinidad, pero no se explica esa dependencia), se indica tomar un volumen determinado de muestra (50 L) y agregar una cantidad determinada de reactivos (50 mL de solución 10 N de NaOH libre de carbonatos, 5 g de FeSO<sub>4</sub>, y un mínimo de 150 g de BaCl<sub>2</sub>).

En este segundo intento (PBA1), después de haberle agregado los reactivos a la muestra, de trasladarla y de manipularla, al cargarla se ejerció mucha presión sobre las conexiones que se construyeron para captar el precipitado y se vencieron sus empaques, por lo que tuvo que ser reparada y algunas piezas que cayeron al fondo tuvieron que ser extraídas cuidadosamente con un gancho, lo cual mantuvo la muestra expuesta durante varias horas a la contaminación atmosférica de CO<sub>2(g)</sub> con <sup>14</sup>C moderno. Además, se cometió el error de no asegurar con mediciones que el pH fuera elevado hasta alrededor de 11, por lo que la cantidad de precipitado capturado no fue la suficiente para llevar a cabo el conteo por LSC.

Para rescatar este segundo intento se tomaron de la muestra sobrante 5 L más en botellas de un litro, a las cuales se les aseguro elevar su pH mayor a 11 y, de acuerdo con la metodología de Clark & Fitz (1997), se les agregó 6 g de BaCl<sub>2</sub> a c/u para obtener un total de 122.5 g de precipitado extra sin deshidratar, el cual fue introducido directamente a la línea de benceno.

Para reforzar la metodología, se volvió a tomar otra muestra del Peñón de los Baños (PBA2) y, al igual que en el resto de las muestras de Iztapalapa, se determinó el volumen y la cantidad de reactivos a través de la metodología de Clark & Fitz (1997), donde se procuró usar el volumen y reactivos necesarios para obtener alrededor de 3 g de C (un excedente para asegurar un buen conteo). Este procedimiento se describe a continuación.

Para elevar el pH por encima de 10.3 se mezcló la muestra con una solución preparada con agua desionizada e hidróxido de sodio (NaOH) libre de carbonatos a una concentración de 10 N, generando la siguiente reacción:



Esta solución se preparó agregando 200 g de pastillas de NaOH libre de carbonatos (en este caso se utilizó la marca Sigma-Aldrich®) por cada 500 mL de agua desionizada. Para elevar el pH de la muestra a un valor de 12, en el cual se puede estar seguro de que más del 90% de las especies de CID es CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, la cantidad de solución de NaOH que se le debe agregar depende de su valor de pH y de su volumen, por lo que puede determinarse de la siguiente manera (para éste y los posteriores cálculos se utilizara como ejemplo la información correspondiente al Peñón de Los Baños):

Para elevar el pH de la muestra de un valor de pH<sub>inicial</sub>= 6.2 a un pH<sub>final</sub>=12 es necesario aumentar la concentración de los hidróxidos ([OH<sup>-</sup>]), por lo que utilizaremos valores de pOH (pOH = 14 - pH; pOH = -log<sub>10</sub>[OH<sup>-</sup>]), de tal forma que:

$$\text{pOH}_{\text{inicial}} = 14 - 6.2 = 7.8$$

$$7.8 = -\log_{10}[\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{inicial}} = 10^{-7.8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pOH}_{\text{final}} = 14 - 12 = 2$$

$$2 = -\log_{10}[\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{final}} = 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Por lo tanto, el aumento en la concentración de  $[\text{OH}^-]$  resulta ser:

$$[\text{OH}^-]_{\text{final}} - [\text{OH}^-]_{\text{inicial}} = 10^{-2} - 10^{-7.8} = 9.999 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Suponiendo que el volumen de la muestra es de 50 L (lo cual depende de la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  que hay en la muestra, como se demostrara más adelante), la cantidad de moles que se necesitan agregar es:

$$(50 \text{ L}) \left( 9.999 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 0.5 \text{ mol de OH}^-$$

Al tomar en cuenta que la solución de NaOH tiene una concentración 10 N (10 mol/L), la cantidad de solución que se debe agregar a la muestra es:

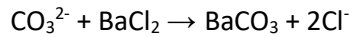
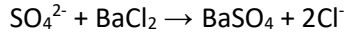
$$\frac{0.5 \text{ mol}}{10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0.05 \text{ L} = 50 \text{ mL}$$

Debido a que el valor del pH de las aguas subterráneas suele estar entre 6 y 8.5, la cantidad de solución de NaOH que se le debe agregar a una muestra de 50 L nunca varía significativamente del valor de 50 mL. Sin embargo, siempre es importante medir el pH de la muestra antes y después de agregar la solución de NaOH para comprobar que su valor aumentado por encima de 10.3. En este caso las mediciones de pH, temperatura, CE y STD se llevaron a cabo con electrodos portátiles de marca Oakton® Waterproof 300 Series. Se debe recordar en todo momento que el NaOH es altamente corrosivo y debe ser manipulado con extremo cuidado.

Después de esto, independientemente de las características de la muestra, se agregaron 5 g de sulfato de hierro ( $\text{FeSO}_4$ ) para facilitar la floculación de los carbonatos, tal como lo indica el procedimiento de la IAEA (2007) y el LUR (en este caso se utilizó la marca Sigma-Aldrich®).

El siguiente paso fue agregar el  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y mezclar, esto siempre debe ser hecho después de haber agregado el NaOH y no antes, ya que muchas de las aguas subterráneas están en equilibrio con presiones parciales de  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) muy altas ( $10^{-2}$  atm o mayores) y, si se agrega primero el  $\text{BaCl}_2$ , se producirá un efecto de precipitación salina (debido al aumento de la fuerza iónica) que provocará una pérdida significativa e inmediata de  $\text{CO}_2$  gaseoso proveniente de la muestra (Clark & Fitz, 1997). No debe pasar mucho tiempo entre el momento que se agrega la solución de NaOH y el  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ya que una solución alcalina expuesta al aire absorberá  $\text{CO}_2$  atmosférico. Al igual que con el resto de los reactivos, se utilizó  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de la marca Sigma-Aldrich®.

La cantidad de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que debe ser agregada depende de las concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  que hay en la muestra, ya que, debido a sus índices de solubilidad, el  $\text{Ba}^{2+}$  tiene que reaccionar primero con los  $\text{SO}_4^{2-}$  y después con los  $\text{CO}_3^{2-}$  para que puedan ser precipitados. Esto ocurre a través de reacciones tipo 1:1 de la siguiente forma:



Por lo tanto, asumiendo que se tomaron 50 L de muestra, la cantidad de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  agregada en cada sitio se obtuvo de la siguiente manera:

Según las reacciones anteriores, antes de reaccionar con los  $\text{CO}_3^{2-}$  y precipitarlos como  $\text{BaCO}_3$ , un mol de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  debe reaccionar con un mol de  $\text{SO}_4^{2-}$  para precipitarlos como sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), por lo que debemos conocer sus pesos moleculares. Para esto usamos una tabla periódica y tomamos en cuenta los pesos atómicos de H=1 g, C=12 g, O=16 g, S=32 g, Cl=35.5 g y Ba=137.3 g:

$$\text{SO}_4^{2-} = 32 + (4 \times 16) = 96 \text{ g}$$

$$\text{CO}_3^{2-} = 12 + (3 \times 16) = 60 \text{ g}$$

$$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 137.3 + (2 \times 35.3) + (2 \times ((2 \times 1) + 16)) = 243.9 \text{ g}$$

Con esta información, y con las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  que existen en la muestra, determinamos cuanto  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  debe reaccionar con estos mismos. Para esto debemos convertir a moles las unidades de las concentraciones (se considera que el 100% del  $\text{HCO}_3^-$  ha sido transformado a  $\text{CO}_3^{2-}$  después de elevar el pH de la muestra):

$$\left(19.3 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de } \text{SO}_4^{2-}\right) \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{SO}_4^{2-}}{96 \text{ g}}\right) = 2.01 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ de } \text{SO}_4^{2-}$$

$$\left(1030.5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de } \text{CO}_3^{2-}\right) \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{CO}_3^{2-}}{60 \text{ g}}\right) = 1.7175 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ de } \text{CO}_3^{2-}$$

Ahora determinamos cuántos moles de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  existen en nuestra muestra:

$$\left(2.01 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ de } \text{SO}_4^{2-}\right) (50 \text{ L}) = 0.01 \text{ mol de } \text{SO}_4^{2-}$$

$$\left(1.7175 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ de } \text{CO}_3^{2-}\right) (50 \text{ L}) = 0.8587 \text{ mol de } \text{CO}_3^{2-}$$

Debido a que las reacciones llevadas a cabo son de tipo 1:1, 0.01 moles de  $\text{SO}_4^{2-}$  deben reaccionar con 0.01 moles de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 0.8587 moles de  $\text{CO}_3^{2-}$  deben reaccionar con 0.8587 moles de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Por lo tanto, la cantidad de moles de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que va a participar en las reacciones debe ser convertida a gramos:

$$(0.01 \text{ mol de } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \left(\frac{243.9 \text{ g}}{1 \text{ mol de } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}\right) = 2.439 \text{ g}$$

$$(0.8587 \text{ mol de } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \left(\frac{243.9 \text{ g}}{1 \text{ mol de } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}\right) = 209.437 \text{ g}$$

Así determinamos que la cantidad mínima necesaria de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para precipitar los  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  que hay en nuestra muestra es:

$$2.439 + 209.437 = 211.876 \text{ g de } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

De acuerdo con estos cálculos y con la ayuda de una hoja de cálculo en EXCEL®, se desarrolló una tabla que muestra la cantidad de BaCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O que se necesita para llevar a cabo el precipitado, además de los gramos de C que se obtendrían según las concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> que existen en una muestra de 50 L (Tabla 3). Para esta muestra se puede observar que al precipitar todos los SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> que hay en 50L obtendríamos un exceso innecesario de C (10.31 g), por lo que se puede recurrir a dos alternativas para evitarlo. Podríamos modificar los datos con la hoja de cálculo e ir reduciendo el volumen de la muestra hasta conseguir los gramos de C deseados, con esto usaríamos una menor cantidad de BaCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O y se reduciría considerablemente el volumen de la muestra, lo que facilitaría su manipulación. La otra opción sería utilizar el mismo volumen de muestra y precipitar solo la cantidad necesaria de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> para obtener los gramos deseados de C, esto reduce la cantidad de BaCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O que debe ser usado, pero, al precipitar parcialmente los CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> presentes en los 50 L de muestra, se produce un fraccionamiento isotópico que debe de ser evitado.

Tabla 3. Cantidad necesaria de BaCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O y los g de C obtenidos a partir de los SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en una muestra de 50L. Modificada de Clark & Fitz, 1997.

Contenido de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	19.3	50	100	200	500	1000	g de C en 50 L de muestra
Alcalinidad (mg/L de HCO <sub>3</sub> )	Mínima cantidad requerida de BaCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O (g en 50 L de muestra)						
10	4.5	8.4	14.7	27.5	65.6	129.2	0.10
25	7.5	11.4	17.8	30.5	68.7	132.2	0.25
50	12.6	16.5	22.9	35.6	73.7	137.3	0.50
100	22.8	26.7	33.1	45.8	83.9	147.5	1.00
150	33.0	36.9	43.2	56.0	94.1	157.7	1.50
200	43.2	47.1	53.4	66.1	104.3	167.9	2.00
250	53.3	57.2	63.6	76.3	114.5	178.0	2.50
500	104.2	108.1	114.5	127.2	165.3	228.9	5.00
750	155.1	159.0	165.4	178.1	216.2	279.8	7.51
1000	206.0	209.9	216.2	229.0	267.1	330.7	10.01
1030.5	212.2	216.1	222.5	235.2	273.3	336.9	10.31
1250	256.9	260.8	267.1	279.8	318.0	381.6	12.51

Los cálculos presentados en la Tabla 3 han sido reforzados al ser comparados con la tabla presentada en Clark & Fitz (1997), se recomienda agregar un exceso del 50% a la cantidad necesaria de BaCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O que se presenta en esta tabla para asegurar la precipitación completa de los CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Es importante tener una extrema precaución al manipular el BaCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O ya que es altamente toxico, tanto en polvo como disuelto, por esta razón algunas fuentes proponen sustituir el BaCl<sub>2</sub> por cloruro de estroncio (SrCl<sub>2</sub>) que no es toxico, sin embargo, con este reactivo le toma mucho más tiempo sedimentarse al precipitado.

Una vez que los reactivos necesarios se incorporaron y se mezclaron con la muestra, se debe enroscar la tapa del dispositivo (con la válvula cerrada y sin el bote de 1 L) para que pueda ser montado de manera invertida sobre su base (por el peso del dispositivo esto debe realizarse cuidadosamente, preferentemente con la ayuda de otra persona). Ya que ha sido montado el



dispositivo, hay que enroscar el bote de 1L a la válvula y abrirla para permitir que se acumule el sedimento en el bote pequeño, lo cual puede llegar a tardar más de una hora.

Ya que ha pasado el tiempo suficiente se podrá observar que la mayoría del sedimento es captado en el bote pequeño pero una cantidad menor se queda sobre los bordes de la boquilla del bote grande, esto se debe a que nuestro dispositivo tiene una geometría convexa y no una cónica como la del usado por la IAEA (2007), lo que evita que una pequeña parte del sedimento caiga hacia el bote pequeño. Por esta razón se debió mover cuidadosamente el dispositivo de un lado a otro y dar ligeros golpes para permitir la caída y acumulación del precipitado. Una vez que todo el precipitado ha sido acumulado en el bote de 1L el siguiente paso es filtrarlo, para esto se debe cerrar la válvula y desenroscar el bote pequeño que deberá ser tapado y guardado en caso de que la muestra no sea filtrada inmediatamente.

El proceso de filtrado se realizó con un equipo compuesto por un embudo Büchner y un matraz Kitasato conectados a una bomba de vacío, al fondo del embudo se colocaron filtros circulares Whatman® de microfibra de vidrio grado GF/B (diam. de 90 mm, grosor de 0.68 mm y tamaño de poro de 1 µm; Fig. 34). El precipitado fue filtrado poco a poco y acumulado en una placa de Petri, la cual fue puesta en un horno a 50°C hasta que la muestra perdió completamente la humedad, esto fue hecho con la finalidad de moler la muestra en un mortero de cuarzo para facilitar su posterior tratamiento. Una pequeña parte de esta muestra (~0.1 g) fue separada para analizar su contenido de <sup>13</sup>C en el laboratorio de isótopos estables de la UNAM, mientras que el resto de la muestra fue guardada para posteriormente continuar con su tratamiento y medir su radioactividad de <sup>14</sup>C por el método LSC.

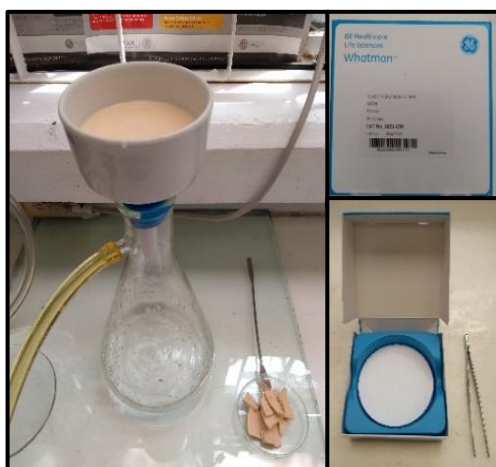


Fig. 34. Material utilizado para filtrar el precipitado de la muestra, descripción en el texto superior.

#### 4.3 LÍNEA DE BENCENO

La línea de benceno TASK® (Fig. 35, Izq.) es un sistema químico altamente eficiente que, a través de diferentes técnicas de combustión, catalizadores y síntesis orgánicas, logra convertir el C de una muestra a benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) para su uso en la técnica de datación por LSC, llegando a alcanzar un rendimiento estequiométrico mayor al 90%. El uso de este sistema es adecuado tanto para materia

orgánica (madera, hidrocarburos, suelo, carbón, composición orgánica de los huesos) como inorgánica (rocas calizas, conchas, carbonatos, composición inorgánica de los huesos).

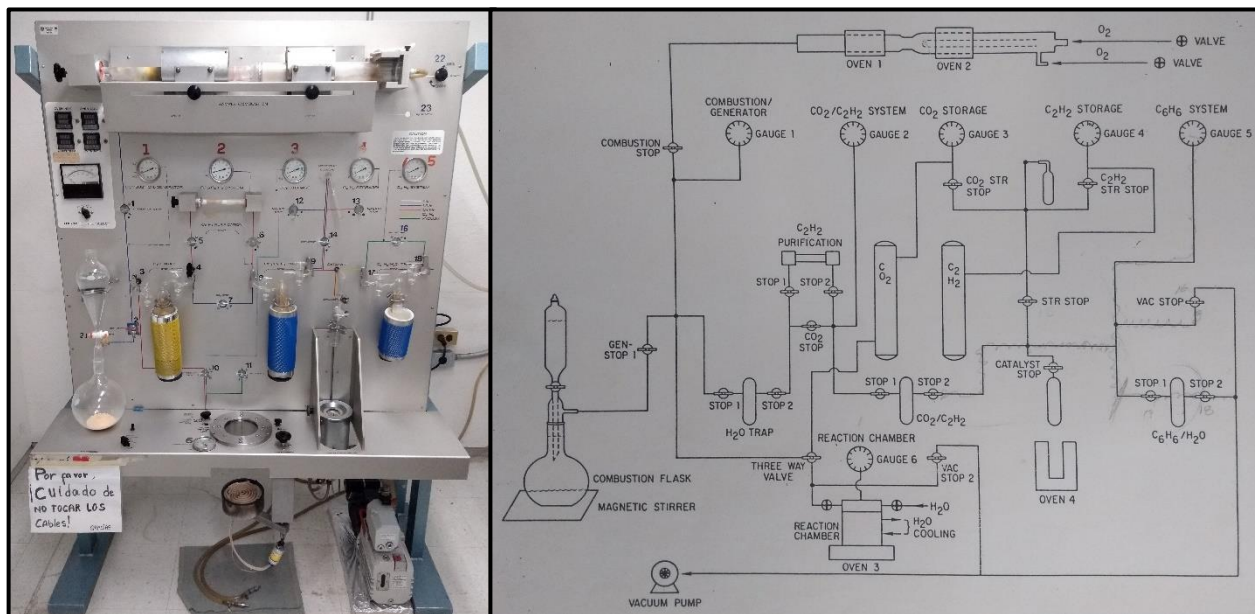
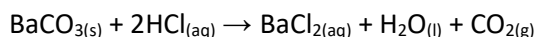


Fig. 35. Izq. Línea de benceno TASK® utilizada en el LUR-UNAM. Der. Diagrama que muestra las uniones entre los componentes de la línea de benceno TASK® (Tomada del manual para el usuario).

De manera general, el funcionamiento de la línea del benceno inicia convirtiendo el  $\text{BaCO}_3$  de la muestra en  $\text{CO}_2(\text{g})$  para después hacerlo reaccionar con litio metálico y formar carburo de litio ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ), el cual debe hacerse reaccionar con agua para formar acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Después de ser purificado, el acetileno se hace reaccionar con un catalizador de óxido metálico que lo trimeriza y lo convierte en benceno, el cual es recolectado para que pueda ser datado por el método de LSC. En forma detallada, la línea de benceno está compuesta por: trampas de cristal, unas utilizadas para filtrar y congelar ciertos gases, y otras usadas como parte de los catalizadores; fuentes y sumideros de agua para llevar a cabo reacciones químicas y controlar temperatura; cámaras y hornos de alta temperatura donde se realizan ciertas reacciones químicas; así como por manómetros y llaves de paso para reconfigurar las direcciones de flujo y controlar las variaciones de presión que ocurren dentro del sistema. Todos los componentes de la línea están bajo la influencia de una bomba de vacío, por lo que, para su correcto funcionamiento, debe asegurarse que las uniones entre cada uno de ellos se mantengan selladas para evitar su pérdida (Fig. 35, Der.). Su funcionamiento se puede describir a través de los siguientes pasos:

### Oxidación de la muestra



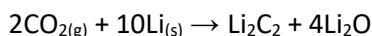
(Efectividad: 100%; Efectividad acumulada: 100%)

El  $\text{BaCO}_3$  precipitado del agua subterránea se hace reaccionar con una solución de agua bidestilada y HCl al 30% (Fig. 36). Después, el  $\text{CO}_2(\text{g})$  producido se captura con trampas criogénicas. La primera trampa (Figs. 30 y 36, recipiente amarillo), compuesta por hielo seco e isopropanol ( $\sim -78^\circ\text{C}$ ), solidifica el  $\text{H}_2\text{O}$  y elimina el vapor de agua que acompaña al  $\text{CO}_2(\text{g})$ . La segunda y tercera trampa,

compuestas por nitrógeno líquido (~-195°C), solidifican y capturan el CO<sub>2(g)</sub> (Figs. 30 y 36, recipientes azules).

Cuando todo el BaCO<sub>3</sub> ha reaccionado, se sublima el CO<sub>2(g)</sub> y, con la ayuda de una mini-trampa, es almacenado en tanques. La cantidad de CO<sub>2(g)</sub> se obtiene con mediciones manométricas y con el volumen de los tanques, y es necesaria para calcular la cantidad de litio metálico para reducir el CO<sub>2(g)</sub> a Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.

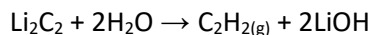
#### **Producción de Carburo de Litio**



(Efectividad: 100%; Efectividad acumulada: 100%)

La cantidad de litio metálico necesaria se introduce con un ligero exceso a la cámara para asegurar la efectividad de su reacción con el CO<sub>2(g)</sub>. La cámara es calentada hasta los ~625°C y se le introduce de manera controlada el CO<sub>2(g)</sub> para que se produzca la reacción que genera el Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>. Cuando termina la reacción del litio metálico, se evacúa la cámara por 30 min a una temperatura de ~750°C para asegurar que se eliminen el radón y otros gases que pueden contaminar la muestra.

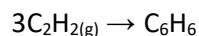
#### **Producción de Acetileno**



(Efectividad: 95-99%; Efectividad acumulada: 95-99%)

A temperatura ambiente, se inicia la hidrólisis del Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> y se introduce agua bidestilada de manera gradual para producir acetileno gaseoso. Este debe ser liberado para reducir la presión de la cámara y filtrado por una columna compuesta de pentóxido de fosforo y Ascarita® (NaOH impregnado con vermiculita) para remover los restos de vapor de agua, amoniaco y otros residuos asociados a la reacción. Ya filtrado, el acetileno es capturado por trampas criogénicas con nitrógeno.

#### **Producción de Benceno**



(Efectividad: 90%; Efectividad acumulada: 85-90%)

Después que la producción de acetileno concluye, todo el que ha sido atrapado se sublima y pasa a una columna catalizadora de óxido metálico (previamente activada al vacío a ~300°C por más de 2hrs y enfriada a temperatura ambiente). El catalizador realiza la polimerización del acetileno a benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), y se observa cuando la presión del C<sub>2</sub>H<sub>2(g)</sub> comienza a disminuir, la columna cambia de color y se calienta. La síntesis del benceno termina cuando el manómetro alcanza la estabilidad, después se debe recalentar la columna a ~300°C por más de 1 hora para evaporar el C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> y capturarlo con una trampa criogénica de hielo seco e isopropanol (Fig. 36).

Se retira la trampa criogénica y se deja que el C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> pase a estado líquido para extraerlo con una pipeta y depositarlo en un recipiente especial (Vial de teflón con cubierta de cobre) para el LSC, el cual debe ser previamente pesado para que sea posible determinar el peso del C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> extraído de la muestra. El 96.2% del peso de la muestra de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> es C y, aunque en el LUR se han logrado analizar muestras con 0.5 g de C, lo ideal es realizar el LSC con alrededor de 1.8 g de C. De acuerdo con el

peso del  $C_6H_6$ , se le disuelve cierta cantidad de centellador líquido, el cual emite fotones cada vez que se produce el decaimiento radioactivo y que son detectados por el contador.

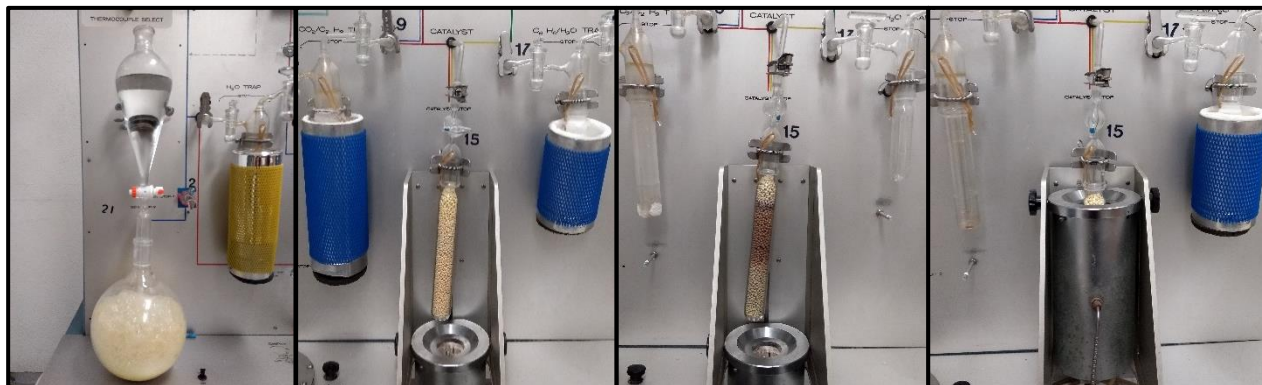


Fig. 36. De Izq. a Der. Reacción de HCl (embudo) con el  $BaCO_3$  (matraz) junto a la trampa de  $H_2O$ . Columna catalizadora antes de trimerizar el acetileno que se encuentra solidificado en las trampas. Columna catalizadora después de haber trimerizado el acetileno que ha sido sublimado completamente. Se ajusta la montura del horno para calentar la columna catalizadora y liberar el benceno que será atrapado por la trampa criogénica.

#### 4.4 CONTEO POR CENTELLEO LÍQUIDO (LSC)

El equipo utilizado por el LUR para llevar a cabo el conteo por centelleo líquido es un Perkin Elmer Quantulus Wallac 1220, el cual tiene la capacidad de medir concentraciones extremadamente bajas de  $^{14}C$  y cuyo rendimiento solo puede ser superado por la técnica de AMS.

Una vez que el benceno se ha introducido y mezclado con la sustancia centelleante (PPO+POPOP) en el vial, éste debe ser pesado en una báscula de precisión antes y después de realizar el conteo para introducir la información en el software del equipo y hacer las correcciones estadísticas adecuadas para las pérdidas por evaporación. La muestra, o el conjunto de muestras que serán analizadas, deben ir acompañadas de un blanco analítico (benceno muerto para calibrar la radiación de fondo) y un estándar de  $^{14}C$  (ácido oxálico, NIST- SRM4990C), de tal manera que el software deberá ser programado para, al menos, realizar un conteo de 50 ciclos de 50 minutos, donde en cada ciclo se alternan estándar, blanco y muestra(s). Así, el tiempo que tomará obtener el resultado del conteo dependerá de la cantidad de muestras que se introduzcan en cada sesión.

#### 4.5 HIDROGEOQUÍMICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA MUESTREADA

El estudio hidrogeoquímico del agua subterránea de los pozos muestreados está basado en la información del trabajo de Olea-Olea, S. (2019; Tabla 2), la cual puede considerarse representativa y contemporánea para complementar nuestros análisis isotópicos, ya que su toma de muestras y sus análisis se realizaron unos meses antes que los nuestros y presentan un error de balance de cargas aceptable (Tabla 4).

Los valores de la concentración de [CID], la proporción de sus diferentes tipos de carbonatos ( $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{2-}$ ), y el valor de  $P_{CO_2}$  fueron calculados a partir del pH, la concentración de  $HCO_3^-$  y las constantes de equilibrio correspondientes (ver sección 3.7). Estos datos, junto al  $^{14}C$  y  $^{13}C$ , ayudan a interpretar que fuentes de C existen, cuáles son las condiciones del sistema (abierto, cerrado o ambos) y que factores pueden afectar el  $^{14}C$  del agua subterránea, además de ser necesarios para aplicar distintos modelos de corrección (Tabla 4, Fig. 37).

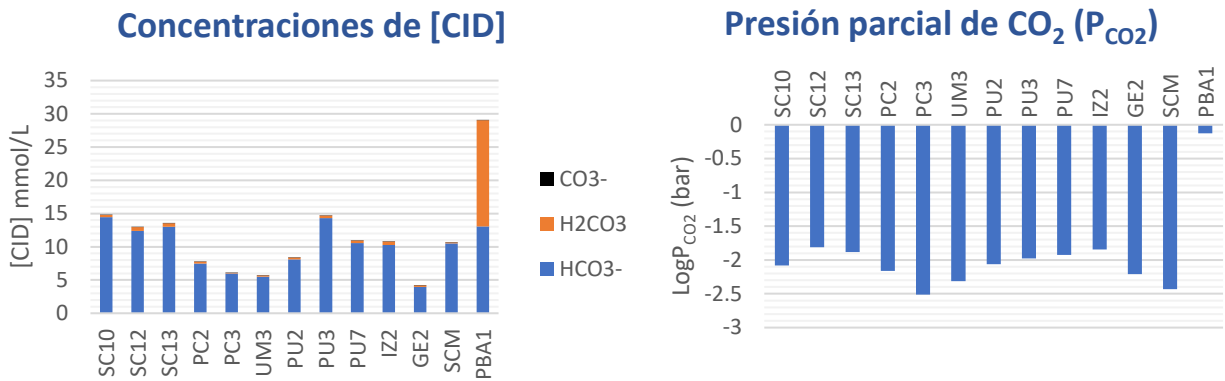


Fig. 37. Gráficas que muestran las concentraciones de [CID] y la presión parcial de CO<sub>2</sub> que hay en cada uno de los pozos muestreados en este trabajo.

En el caso del agua del pozo del Peñón de los Baños, sus iones dominantes indican que es de tipo Mg-Cl (Tabla 4, Fig. 38). Según Freeze & Cherry (1979), al ignorar la influencia de halita, el dominio del anión Cl<sup>-</sup> explica un flujo lento y profundo en una cuenca sedimentaria, mientras que el dominio del catión Mg<sup>2+</sup> muestra que existe saturación de calcita y disolución de dolomita. Edmunds et al. (2002) relacionan el agua de este pozo con las calizas por sus concentraciones características de Ca y Mg. Además, se le asocia con un flujo regional profundo por sus altas concentraciones de iones mayores (Tabla 2) y por sus altos valores de temperatura, CE y STD (Tabla 6, Fig. 39). Su bajo pH (Fig. 39), sus altas concentraciones de [CID] y CO<sub>2</sub> (Fig. 37), y sus bajas concentraciones de O<sub>2</sub> (Tabla 2), indican la presencia de una fuente de CO<sub>2</sub> que no es atmosférica.

Los iones dominantes de la mayoría de los pozos muestreados en Iztapalapa indican que se tratan de aguas tipo Na-HCO<sub>3</sub> (Tabla 4, Fig. 38) que, según Freeze & Cherry (1979) y Hem (1989), son características de secuencias sedimentarias estratificadas donde se combinan los efectos de adsorción e intercambio catiónico con arcillas junto a la disolución de calcita y dolomita. Aunque se presentan tres excepciones (PC3, UM3 y GE2) con aguas tipo Mg-SO<sub>4</sub> y Na-SO<sub>4</sub>. A diferencia del pozo del Peñón de los Baños, las temperaturas de la mayoría de los pozos muestreados en Iztapalapa (19.3 - 30.5 °C) se encuentran entre las temperaturas promedio anuales media y máxima de la localidad (16.5 y 24.6 °C, respectivamente). Sus valores medidos de pH (7.38 - 9.51) son más alcalinos que en el del Peñón de los Baños y la mayoría se encuentran dentro del rango característico de las aguas subterráneas (6 - 8.5; según Clark & Fitz, 1997), con excepción de IZ2 cuyo valor es el más básico (9.51). Todos sus valores medidos de CE (1,042 - 3,260 μS/cm) y STD (698 - 2,190 ppm) son sustancialmente menores a los valores medidos en el Peñón de los Baños (4,510 μS/cm y 3,110 ppm; Tabla 6).

Domínguez-Mariani et al. (2015) relacionan las altas concentraciones de iones y de salinidad en las aguas subterráneas de Iztapalapa con agua evaporada proveniente del acuitardo superior (compuesto por los sedimentos lacustres) y con la infiltración de agua residual a través de fracturas. Mientras que Edmunds et al. (2002) sugiere que las concentraciones de Cl<sup>-</sup> presentes en estas aguas surgen de una fuente interna proveniente de la lixiviación de rocas basálticas, y que el alto valor que existe entre la relación Na/Cl indica una fuerte interacción agua-roca, al igual que los altos valores de la relación Na/Ca y de pH, que muestran que existe un dominio del Na sobre el Ca debido a la

disolución de rocas cristalinas, volcánicas y básicas, así como de los sedimentos derivados del intemperismo de estas mismas. Edmunds et al. (2002) también indican que el dominio del Mg sobre el calcio ( $Mg/Ca > 1$ ) representa la meteorización de minerales máficos, mientras que el incremento de  $K^+$  muestra una reacción progresiva con minerales de la secuencia volcánica, probablemente biotita.

Tabla 4. Se muestra el error del balance iónico, así como la abundancia porcentual de los iones mayores en cada muestra. También se muestran sus correspondientes valores de presión parcial de  $CO_2$  ( $P_{CO_2}$ ) y de sus concentraciones de la actividad de CID ( $a[ClD]$ ). Hecha con información de Olea-Olea, S. (2019).

Pozo	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Error (%)	Tipo de agua	LogP <sub>CO2</sub> (bar)	a[ClD] (mmol/L)
	(%)									
SC10	63.7	11.6	24.7	64.1	20.1	15.8	-5.13	Na-HCO <sub>3</sub>	-2.08	14.87
SC12	58.2	14.7	27.1	61.6	19.8	18.6	-5.06	Na-HCO <sub>3</sub>	-1.81	13.00
SC13	57.5	14.4	28.1	66.2	20.9	13.0	-5.88	Na-HCO <sub>3</sub>	-1.88	13.57
PC2	42.7	18.7	38.6	46.8	25.0	28.2	0.31	Na-HCO <sub>3</sub>	-2.16	7.78
PC3	50.3	15.1	34.5	32.0	21.0	46.9	-1.03	Na-SO <sub>4</sub>	-2.51	6.12
UM3	38.2	19.9	42.0	34.9	20.5	44.7	-2.18	Mg-SO <sub>4</sub>	-2.31	5.71
PU2	52.0	16.2	31.8	56.5	27.5	16.1	-1.97	Na-HCO <sub>3</sub>	-2.06	8.42
PU3	51.8	14.9	33.3	66.4	32.3	1.3	-7.71	Na-HCO <sub>3</sub>	-1.98	14.76
PU7	64.3	11.7	24.0	65.4	33.3	1.3	-4.48	Na-HCO <sub>3</sub>	-1.93	10.97
IZ2	46.6	18.1	35.3	53.5	26.7	19.8	-2.10	Na-HCO <sub>3</sub>	-1.85	10.80
GE2	34.3	23.1	42.6	28.9	16.5	54.6	-0.12	Mg-SO <sub>4</sub>	-2.21	4.20
SCM	64.6	9.6	25.8	43.8	17.3	38.9	-5.50	Na-HCO <sub>3</sub>	-2.43	10.72
PBA	44.4	15.0	40.7	44.8	54.1	1.1	3.58	Mg-Cl	-0.13	29.06

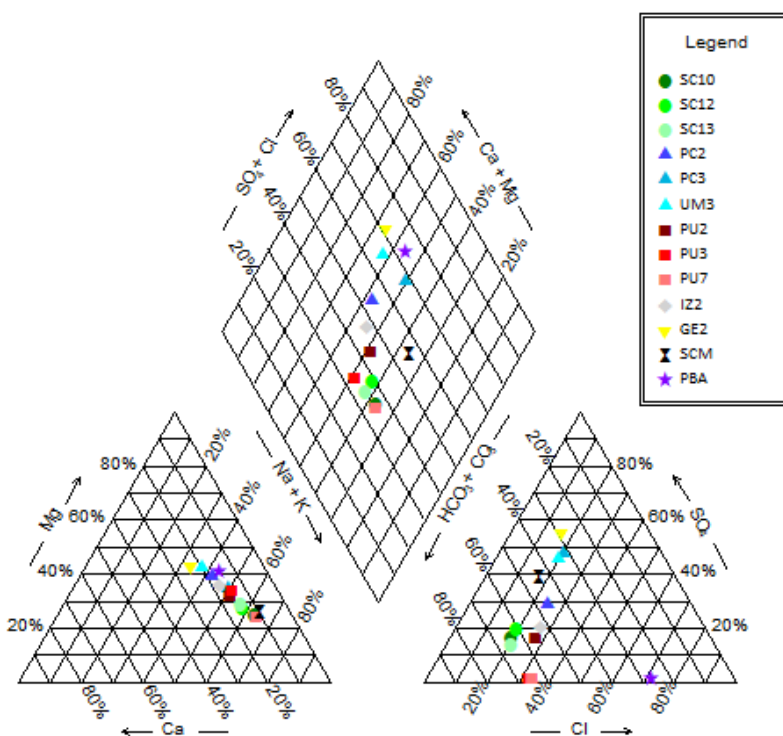


Fig. 38. Diagrama de Piper. Se muestran las abundancias de los iones mayores en cada uno de los pozos muestreados en este trabajo, según las concentraciones tomadas de Olea, Olea, S. (2019).

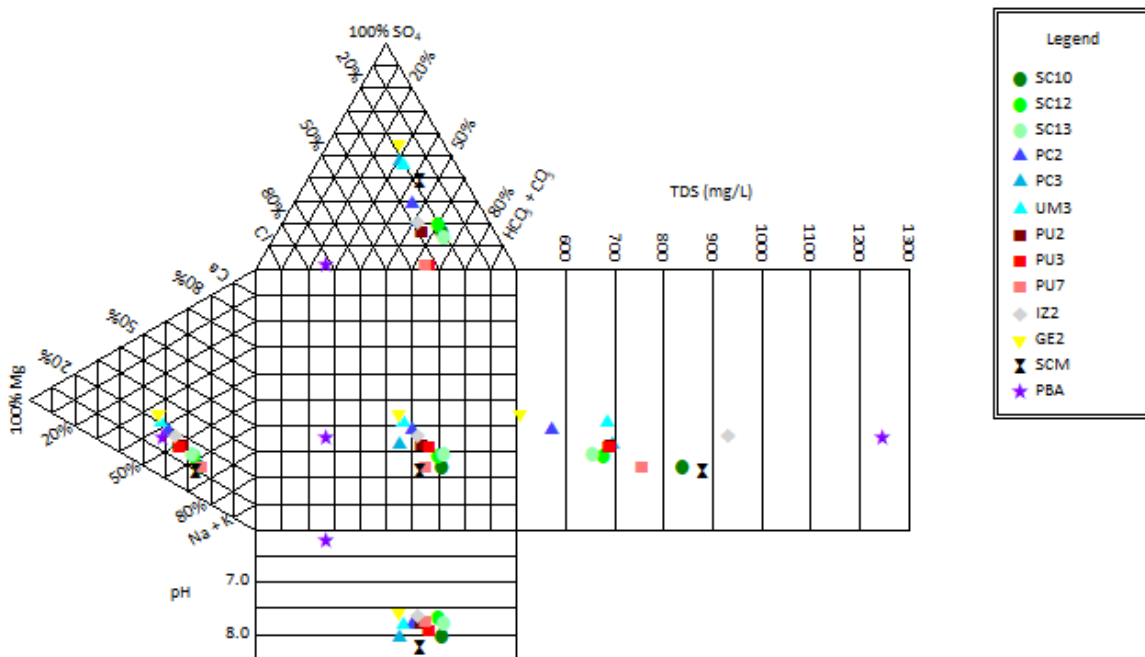


Fig. 39. Diagrama de Durov. Se muestran las abundancias de los iones mayores, así como el pH y los STD de los análisis hechos por Olea, Olea, S. (2019) en las mismas aguas que se muestrearon en este trabajo.

Aunque Edmunds et al. (2002) descartan la presencia de reducción de sulfatos en estas aguas, ya que consideran que las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  provienen de agua que se recargó previamente al desarrollo urbano, Domínguez-Mariani et al. (2015) si reconocen su presencia por un intenso y desagradable olor (parecido al huevo podrido) en las muestras de agua que tomaron, propiedad asociada al ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) que es producto de la reducción de sulfatos originada por bacterias y la presencia de materia orgánica (Clark & Fitz, 1997).

Para determinar la presencia de materia orgánica en las aguas subterráneas de Iztapalapa, Domínguez-Mariani et al. (2015) muestran la demanda química de oxígeno (DQO) en el agua como parámetro que refleja la oxidación de materia orgánica que produce condiciones reductoras, presentando valores (3.75 - 63.75 mg/L) que indican su presencia (de mayor a menor grado) al sureste de la alcaldía (en la Sierra de Sta. Catarina), en su planicie central, al sur (cerca de Xochimilco), al este (cerca del Peñón del Marqués) y al noroeste. Con la misma intención, Edmunds et al. (2002) reportan valores de carbono orgánico total (COT) en el agua de pozos ubicados cerca del Cerro de la Estrella (4.82 y 5.56 mg/L) y del Peñón del Marqués (9.65 mg/L).

La concentración de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) es un indicador de la influencia antropogénica proveniente de la superficie que está presente en el agua subterránea, ya que es el contaminante más común debido a que está asociado al desarrollo agrícola y a fuentes de aguas residuales (Freeze & Cherry, 1979). De acuerdo con los datos de Olea-Olea, S. (2019), en las aguas subterráneas analizadas en este trabajo la presencia de  $\text{NO}_3^-$  solo fue detectada en el pozo GE2 (Tabla 2), aunque Edmunds et al. (2002) reportan su presencia al norte del cerro de la estrella (en el borde exterior del límite de la alcaldía) y cerca del Peñón del Marqués (Figs. 7 y 8),

Los parámetros fisicoquímicos del agua subterránea medidos en campo, junto a la información hidrogeoquímica tomada de Olea-Olea, S. (2019; Tabla 2), fueron complementados con datos de la

zona de estudio recopilados de los trabajos de Edmunds et al. (2002) y Domínguez-Mariani et al. (2015; Fig. 40), esto con la intención de ampliar e ilustrar la información hidrogeoquímica del agua subterránea y realizar un análisis robusto de su comportamiento en toda la alcaldía de Iztapalapa a través de algunos mapas que ilustren sus distribuciones hidrogeoquímicas (Fig. 41). Estos mapas se consiguieron realizando una interpolación de tipo IDW (ponderada por el inverso de las distancias) entre los datos recopilados y eligiendo una división de cuantiles para la intensidad de las concentraciones con el uso del software QGIS (2019).

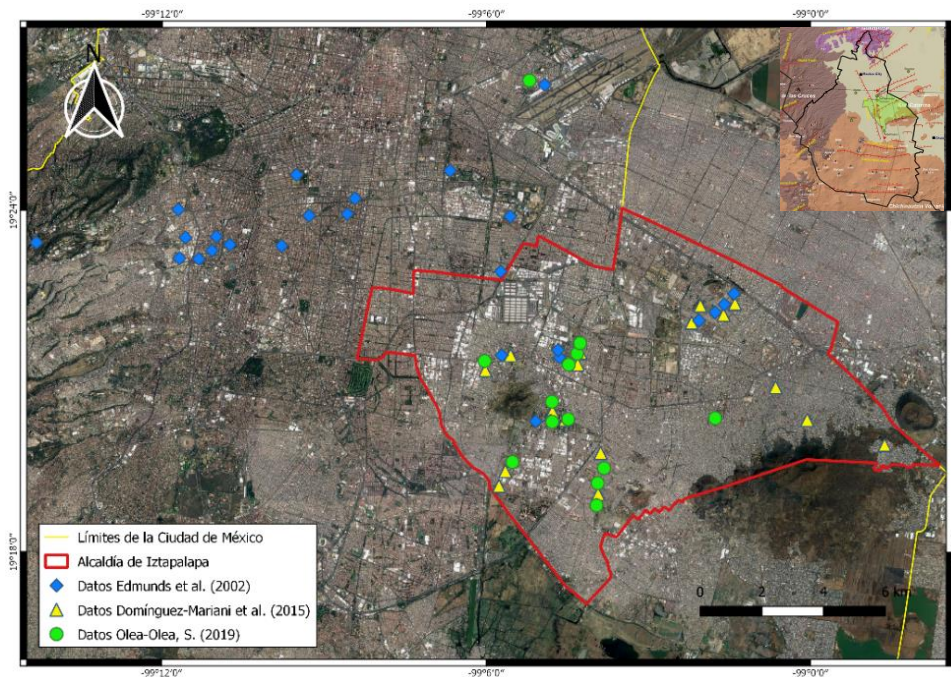


Fig. 40. Ubicación de los pozos de agua subterránea de donde se recopiló la información hidrogeoquímica de Olea-Olea, S., 2019, Edmunds et al., 2002, y Domínguez-Mariani et al., 2015.

#### 4.6 USO DE LOS MODELOS DE CORRECCIÓN

Se utilizaron hojas de cálculo de Microsoft Excel para programar los modelos de corrección para una sola muestra (sección 3.9) y el modelo geoquímico de Coetsiers & Walraevens (2009; sección 3.11). Para que algunos de estos modelos funcionen se necesitan valores de concentración de C proveniente de diferentes fuentes ( $C_T$ ) y sus correspondientes valores de  $\delta^{13}C$ , así como valores isotópicos de  $\delta^{13}C$  y  $^{14}C$  del  $CO_{2(g)}$  de la zona no saturada en la zona de recarga y de las rocas carbonatadas del acuífero, por lo que, cuando no se cuenta con esta información, se suelen usar valores teóricos.

Para los modelos de corrección para una sola muestra (sección 3.9), debido a que no se encontraron referencias bibliográficas de sus valores, al  $CO_{2(g)}$  del suelo se le asignó un valor estándar de  $^{14}C$  moderno (100 pmC) y un valor de  $\delta^{13}C$  intermedio entre los valores teóricos de la vegetación tipo C3 y C4 ( $\delta^{13}C \approx -23 \text{‰}$ ). Mientras que, a las rocas carbonatadas, por su génesis antigua, se les asignó un valor de  $^{14}C$  de 0 pmC. Su valor de  $\delta^{13}C$  se obtuvo analizando la composición isotópica ( $\delta^{13}C$  y  $\delta^{18}O$ ) de una roca cretácica extraída durante la perforación del pozo profundo “Agrícola Oriental 2C”, ubicado al norte de Iztapalapa, cuyo núcleo litológico se extrajo de una profundidad de entre



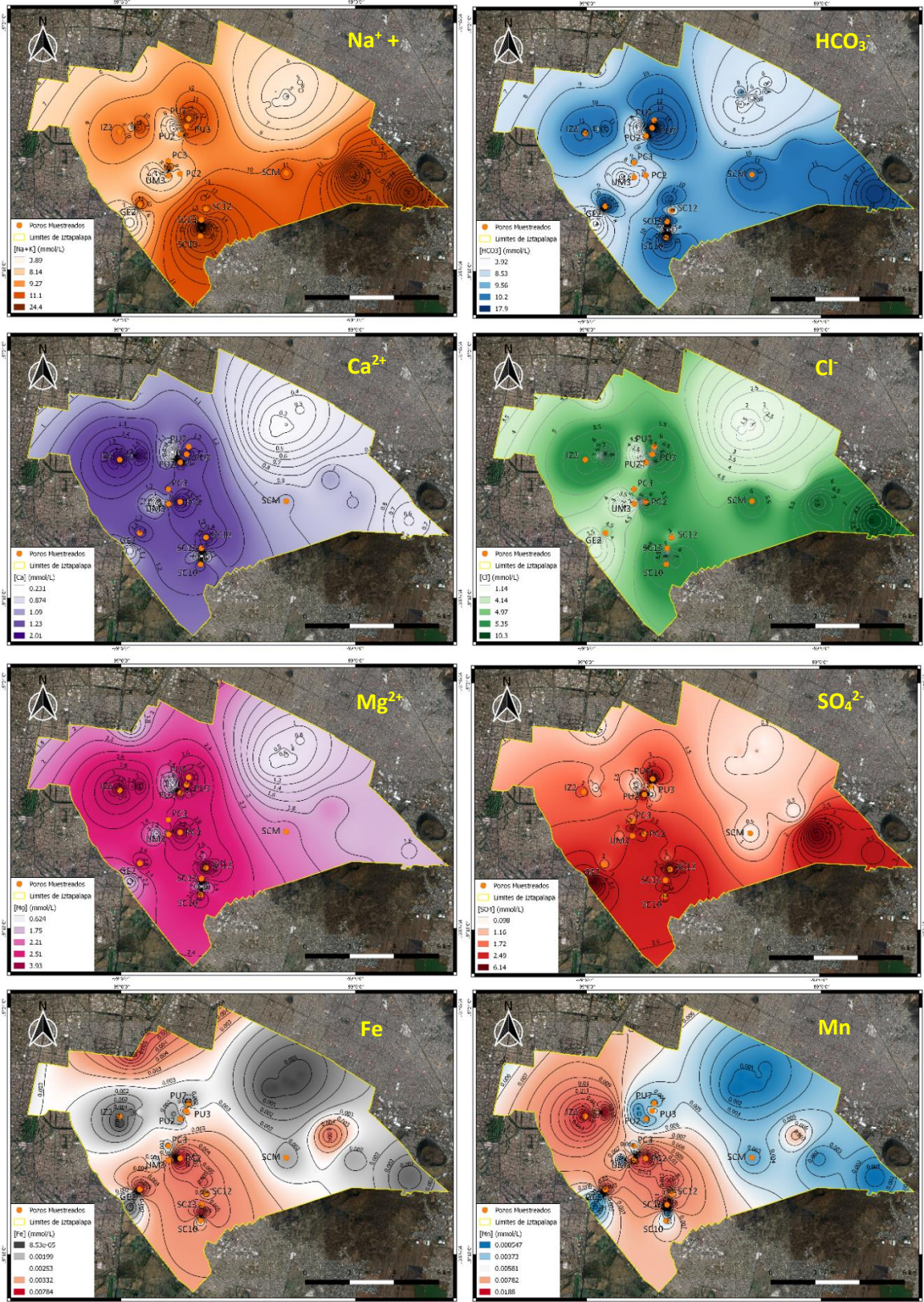


Fig. 41. Distribución espacial de los iones mayores, Fe y Mg en la alcaldía de Iztapalapa a partir de la recopilación de Olea-Olea, S., 2019, Edmunds et al., 2002, y Domínguez-Mariani et al., 2015. Los puntos anaranjados indican la ubicación de los pozos muestreados en este trabajo.

1955-1957 m (Vásquez-Serrano et al., 2019). La muestra de roca y el análisis de su composición se pudieron conseguir gracias a la colaboración del Dr. Eric Morales Casique y del Dr. Priyadarsi Devajyoti Roy.

En el modelo geoquímico de Coetsiers & Walraevens (2009; Ec. 19), para el  $\text{CO}_2$  disuelto durante la recarga ( $C_{\text{Rec}}$ ) se usó como referencia la información de un pozo de Edmunds et al. (2002), el cual se encuentra en la zona de recarga regional de la Sierra de las Cruces (a ~20 Km de nuestra zona de estudio; Fig. 40), tiene muy pocos iones disueltos y tiene un valor de  $[\text{Ca}^{2+}] = 1.68 \text{ mmol/L}$  que puede representar el  $C_{\text{Rec}}$  con un respectivo valor de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Rec}} = -20 \text{ ‰}$ . Para el C proveniente de la disolución de calcita ( $C_{\text{Cal}}$ ) se tomó en cuenta que por cada mol de  $\text{Ca}^{2+}$  que entra en solución también lo hace un mol de  $\text{HCO}_3^-$  sin  $^{14}\text{C}$  (R. 8), por lo que el valor de  $C_{\text{Cal}}$  es igual a la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ , excepto para muestras donde se observa intercambio catiónico en sus altos valores de  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{Corr}}$  y bajos valores de  $\text{Ca}^{2+}$ , por lo que se aumentó su valor de  $C_{\text{Cal}}$  de acuerdo a la proporción en que aumento su valor de  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{Corr}}$  con respecto al resto de las muestras (Fig. 42). El C proveniente de la oxidación de materia orgánica a través de la reducción de Fe ( $C_{\text{Fe}}$ ) se consideró como un cuarto de la concentración de Fe en el agua (R. 6).

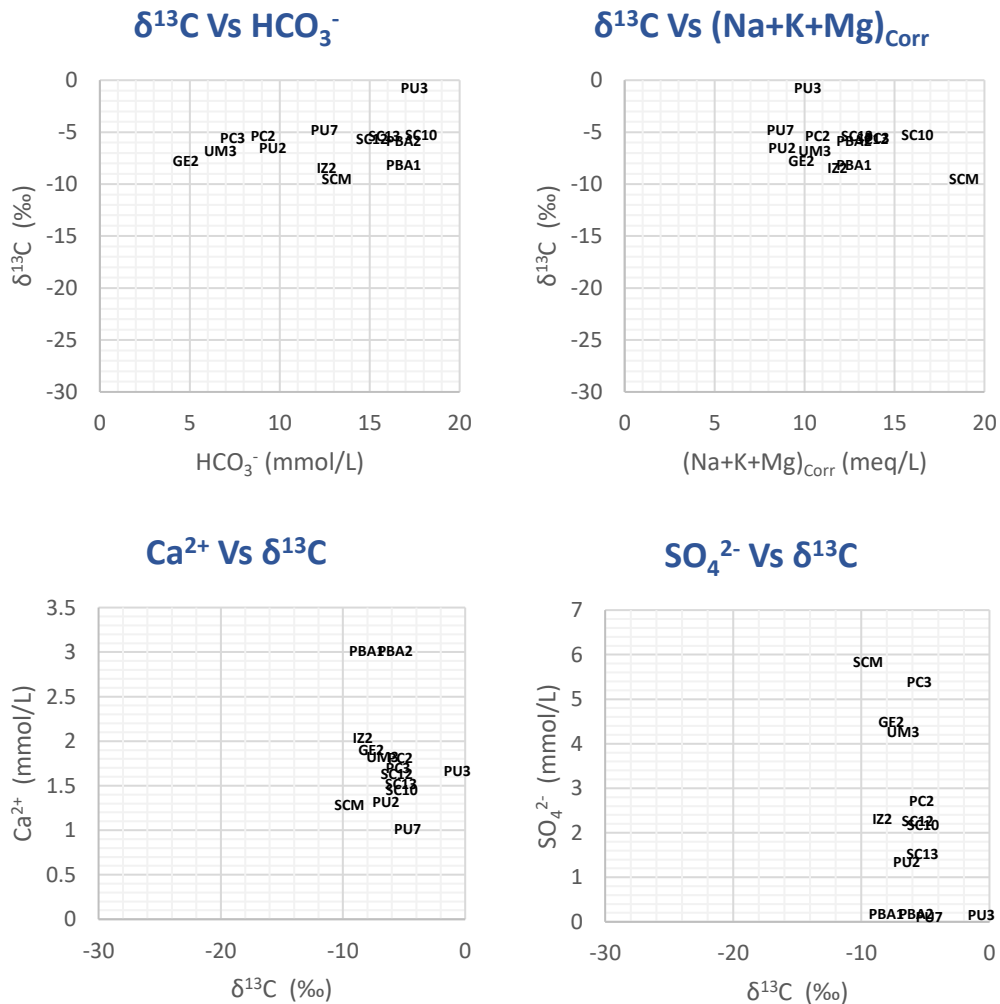


Fig. 42. Replica de las gráficas propuestas por Coetsiers & Walraevens (2009) para interpretar los efectos hidrogeoquímicos que ocurren en las aguas subterráneas (Fig. 28).

Para determinar el C proveniente de la oxidación de materia orgánica a través de la reducción de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $C_{\text{SO}_4}$ ), a falta de información hidrogeoquímica del agua proveniente de los sedimentos lacustres someros, se usó como referencia el pozo con mayor concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  (SCM), de tal manera que, el valor de  $C_{\text{SO}_4}$  se estableció como el doble de la diferencia entre la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en cada una de las muestras y SCM (Fig. 42), ya que por cada mol de  $\text{SO}_4^{2-}$  que es reducido dos moles de  $\text{HCO}_3^-$  son diluidos (R. 7). Se ignoró la influencia de metanogénesis en los pozos con altas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y después los valores de  $C_{\text{CH}_4}$  y  $C_{\text{SO}_4}$  fueron ajustados para que su suma coincidiera con el valor de  $C_T=[\text{CID}]$  ( $C_T = C_{\text{Rec}} + C_{\text{Cal}} + C_{\text{Fe}} + C_{\text{SO}_4} + C_{\text{CH}_4}$ ; como lo sugieren Coatsiers & Walraevens, 2009). Para la calcita se utilizó el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  que resultó del análisis de la roca, para el resto se usaron los mismos valores que Coatsiers & Walraevens (2009),  $-27\text{‰}$  para la materia orgánica y  $11.5\text{‰}$  para el metano.

Una vez obtenidos los resultados de los análisis isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  de nuestras muestras de agua subterránea y de la roca, sus valores fueron introducidos a la hoja de cálculo para obtener la radioactividad inicial de  $^{14}\text{C}$  ( $A_0$ ) corregida y sus correspondientes edades (en el caso de los modelos de corrección para una sola muestra), y para comprobar si el modelo geoquímico de Coatsiers & Walraevens (2009) describe los mismos procesos que afectan el C en las aguas subterráneas de Iztapalapa (Ec. 19). Los resultados de estos modelos se muestran más adelante.

## 5. RESULTADOS

En la **Tabla 6** se presentan los resultados de las mediciones de los parámetros fisicoquímicos del agua subterránea que se muestreó en campo (temperatura, pH, CE y STD), así como la información de los volúmenes de agua y de la cantidad de reactivos necesarios para obtener una cantidad esperada de C que nos permita realizar un análisis isotópico por LSC de manera confiable. Para observar la efectividad del proceso de tratamiento, también se muestran las cantidades del precipitado y del C obtenidas al final de éste mismo y, por último, se presentan los resultados isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ .

Aunque se presentan los resultados isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  para las aguas subterráneas, estos no son tomados en cuenta para el análisis hidrogeológico ya que, por los reactivos que son agregados a la muestra durante su tratamiento y por la manipulación que exige la metodología de LSC, se cree que existe una contaminación sustancial y un fraccionamiento isotópico de oxígeno que altera su firma isotópica original en el agua subterránea.

Para determinar la composición de la roca cretácica profunda obtenida del pozo Agrícola Oriental 2C (1955-1957 m de profundidad), se analizó por difracción y fluorescencia de rayos X (DRX y FRX) y, de acuerdo con sus abundancias de MgO y CaO, resultó ser 45% dolomita y 55% calcita (con pequeños contenidos de cuarzo, <1%). El análisis de los isótopos estables de  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  en la fracción de calcita de esta roca resultó con un valor de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 3.68 \text{‰}$  y de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -4.74 \text{‰}$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 26.02 \text{‰}$ ). Estos análisis se llevaron a cabo en los laboratorios del Instituto de Geología de la UNAM.

También se muestran los resultados de los modelos de corrección para una sola muestra que fueron recopilados en este trabajo (sección 3.9), estos son los valores iniciales de la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  corregida ( $A_0$ ; **Tabla 5**) y sus edades correspondientes (B.P.; **Tabla 7**). Así mismo, se muestran los resultados de la aplicación del modelo de corrección de Coetsiers & Walraevens (2009; **Tabla 8**)

*Tabla 5. Se muestran los resultados de la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  analizada en laboratorio para cada una de las muestras, así como sus valores iniciales corregidos de  $^{14}\text{C}$  ( $A_0$ ) a través de los diferentes modelos de corrección tradicionales para una sola muestra (Sección 3.9).*

Pozo	$^{14}\text{C}$ (pmC)	$A_0$ (pmC)									
		Tamers	Pearson	Mook	Wigley	Evans	Eichinger	F&G	H&P	IAEA	
SC10	38.36	51	33	-10	23	31	31	34	30	49	
SC12	41.02	52	35	-6	25	33	32	35	30	52	
SC13	38.91	52	33	-10	24	32	31	34	29	50	
PC2	19.13	52	34	-9	24	32	31	34	30	50	
PC3	21.79	51	34	-3	25	32	32	35	31	51	
UM3	25.32	51	39	8	31	37	36	39	35	58	
PU2	17.60	52	38	9	29	36	35	38	34	55	
PU3	10.80	51	16	-55	-1	14	13	17	12	24	
PU7	9.96	52	31	-9	20	29	28	32	27	45	
IZ2	36.96	52	45	27	39	43	43	45	41	66	
GE2	38.97	53	43	15	36	41	40	43	37	63	
SCM	44.99	50	49	41	46	48	47	49	47	72	
PBA1	6.34	78	44	7	30	40	30	46	26	57	
PBA2	3.68	78	35	-10	19	31	19	38	16	46	

Tabla 6. Resultados de los parámetros fisicoquímicos medidos en campo, así como la cantidad necesaria de muestra, de BaCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O y los g de C obtenidos a partir de las concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> para cada uno de los pozos muestreado en este trabajo. También se muestran los resultados de δ<sup>18</sup>O, δ<sup>13</sup>C y <sup>14</sup>C obtenidos en laboratorio.

Pozo	Fecha de Muestreo	T (°C)	pH	CE (μS/cm)	STD (ppm)	Vol. de muestra utilizado (L)	BaCl <sub>2</sub> necesario	Cantidad de C esperada	Precipitado capturado	Precipitado utilizado	Cantidad de C obtenida	δ <sup>18</sup> O <sub>VPDB</sub> (‰)	δ <sup>18</sup> O <sub>VSMOW</sub> (‰)	δ <sup>13</sup> C <sub>VPDB</sub> (‰)	<sup>14</sup> C (pmC ± σ)
SC10	27-mar-19	19.3	8.13	3260	2190	15	112	3.27	61	40	1.07	-8.19	22.47	-5.18	38.359 ± 0.218
SC12	01-abr-19	21.4	7.6	2670	1780	15	98	2.77	54	38	1.03	-8.60	22.05	-5.61	41.016 ± 0.222
SC13	01-abr-19	20.7	7.77	2420	1610	15	97	2.9	42.7	42.7	1.28	-8.26	22.39	-5.25	38.911 ± 0.219
PC2	08-abr-19	20.5	7.58	1598	1070	30	132	3.33	69	60	1.03	-8.72	21.92	-5.31	19.126 ± 0.219
PC3	08-abr-19	20.9	7.75	1827	1256	35	166	3.16	85	52	0.69	-8.70	21.94	-5.49	21.794 ± 0.218
UM3	24-abr-19	21.8	7.63	1687	1136	40	160	3.11	90	60	0.85	-8.92	21.72	-6.76	25.318 ± 0.219
PU2	05-abr-19	30.5	8.02	1432	961	30	123	3.52	58	38	0.93	-9.58	21.04	-6.47	17.6 ± 0.219
PU3	05-abr-19	29.1	7.85	1979	1325	15	100	3.21	51	35	1.26	-9.75	20.85	-0.64	10.797 ± 0.219
PU7	03-abr-19	24.3	7.89	1773	1189	20	94	3.05	49	48	1.51	-11.04	19.53	-4.70	9.956 ± 0.218
IZ2	26-abr-19	21.7	9.51	1042	698	20	112	3.08	13	12.1	0.09	-7.95	22.71	-8.38	36.96 ± 0.217
GE2	24-abr-19	20.1	7.38	1507	1015	50	172	2.91	90	45	0.42	-9.04	21.59	-7.67	38.972 ± 0.218
SCM	25-mar-19	22	8.31	2550	1700	20	142	3.22	82	30	0.47	-8.61	22.03	-9.47	44.987 ± 0.219
PBA1	15-ene-19	45.2	6.3	2780	1370	50	150	-	20	> 20	2	-7.95	22.71	-8.06	6.34 ± 0.17
PBA2	29-abr-19	42.2	5.98	4510	3110	20	100	3.1	74	46	1.76	-13.74	16.78	-5.73	3.677 ± 0.217

Tabla 7. Se muestran las edades convencionales ( $A_0=100$  pmC) y las edades calculadas a partir de los diferentes modelos de corrección tradicionales para una sola muestra. Las edades se muestran en años antes del presente (B.P.), donde, por convención internacional, el presente se considera el año de 1950. Las edades negativas indican que el valor corregido de  $A_0$  es menor al valor de  $^{14}\text{C}$  analizado en la muestra, lo que indica que el modelo no corrige los procesos hidrogeoquímicos que afectan esa muestra. El símbolo “-” indica que al calcular la edad existe un error matemático, lo que es debido a los valores negativos de  $A_0$ . Las edades con sombra gris indican cuál sería el mejor de estos modelos para aplicarse en la zona de estudio.

Pozo	Edades (B.P.)									
	Convencional	Tamers	Pearson	Mook	Wigley	Evans	Eichinger	F & G	H & P	IAEA
SC10	7850	2260	-1260	-	-4160	-1700	-1940	-1180	-2120	1900
SC12	7370	1990	-1350	-	-4000	-1780	-2090	-1270	-2520	1770
SC13	7730	2290	-1320	-	-4220	-1760	-2050	-1230	-2410	1830
PC2	13670	8200	4680	-	1830	4230	3960	4770	3640	7810
PC3	12600	6970	3770	-	1070	3290	3100	3850	2960	6840
UM3	11360	5860	3600	-9070	1760	3230	3020	3650	2730	6700
PU2	14360	8900	6370	-5850	4250	5890	5720	6450	5390	9300
PU3	18400	12850	3350	-	-	1900	1350	3830	1020	6370
PU7	19070	13620	9500	-	5780	8830	8590	9650	8220	12410
IZ2	8230	2860	1660	-2720	520	1330	1170	1690	760	4640
GE2	7790	2500	720	-7720	-720	420	170	760	-330	3860
SCM	6600	910	760	-690	150	480	380	740	300	3770
PBA1	22800	20700	16020	760	12940	15220	12860	16400	11560	18090
PBA2	27310	25200	18700	-	13590	17510	13430	19290	12410	20760

Tabla 8. Se muestran los resultados del cálculo del C proveniente de diferentes fuentes de acuerdo con la metodología establecida por Coetsiers & Walraevens (2009) ( $C_{\text{Rec}}$ ,  $C_{\text{Cal}}$ ,  $C_{\text{Fe}}$ ,  $C_{\text{SO}_4}$  y  $C_{\text{CH}_4}$ ), las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $[\text{CID}]=C_T$ , así como los valores analizados y calculados de  $\delta^{13}\text{C}$ .

Pozo	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$C_{\text{Rec}}$	$[\text{Ca}^{2+}]$	$C_{\text{Cal}}$	$[\text{Fe}]$	$C_{\text{Fe}}$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$C_{\text{SO}_4}$	$C_{\text{CH}_4}$	$C_T$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Calc}}$ (‰)
		mmol/L									
SC10	-5.18	1.68	1.46	2.11	0.0023	0.0006	2.20	7.31	3.76	14.87	-12.12
SC12	-5.61	1.68	1.64	1.64	0.0047	0.0012	2.29	7.14	2.54	13.00	-14.71
SC13	-5.25	1.68	1.53	1.53	0.0072	0.0018	1.55	8.62	1.74	13.57	-17.75
PC2	-5.31	1.68	1.82	1.82	0.0063	0.0016	2.73	4.28	0.00	7.78	-18.32
PC3	-5.49	1.68	1.71	1.71	0.0032	0.0008	5.41	2.73	0.00	6.12	-16.51
UM3	-6.76	1.68	1.83	1.83	0.0057	0.0014	4.29	2.20	0.00	5.71	-15.13
PU2	-6.47	1.68	1.33	1.33	0.0016	0.0004	1.37	5.41	0.00	8.42	-20.76
PU3	-0.64	1.68	1.68	1.68	0.0043	0.0011	0.17	11.38	0.01	14.76	-22.69
PU7	-4.70	1.68	1.02	1.02	0.0017	0.0004	0.12	8.26	0.00	10.97	-23.07
IZ2	-8.38	1.68	2.04	2.04	0.0005	0.0001	2.33	7.06	0.02	10.80	-20.05
GE2	-7.67	1.68	1.91	1.91	0.0011	0.0003	4.51	0.60	0.00	4.20	-10.23
SCM	-9.47	1.68	1.29	2.16	0.0008	0.0002	5.86	6.87	0.00	10.72	-19.71
PBA	-8.06	1.68	3.02	3.02	0.0232	0.0058	0.20	11.32	13.03	29.06	-6.14

## 6. DISCUSIÓN

### *Parámetros fisicoquímicos y tipo de agua*

El único pozo muestreado fuera de la alcaldía de Iztapalapa fue el del Peñón de los Baños (PBA1 y PBA2), un pozo de ~200 m de profundidad (información del dueño) que antiguamente fue un manantial termal y que, según Durazo & Farvolden (1989), es parte de un conjunto de manantiales alineados sobre un sistema de fracturas (posiblemente relacionadas al graben de Texcoco; Fig. 43), lo que refuerza su relación con un flujo regional profundo, sugerida por su información hidrogeoquímica. Aunque Edmunds et al. (2002) descartan la influencia de CO<sub>2</sub> geogénico en el agua de este pozo, los valores de pH, [CID] (compuesto mayormente por H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), P<sub>CO2</sub>, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> que se muestran en este trabajo sugieren que si existe.

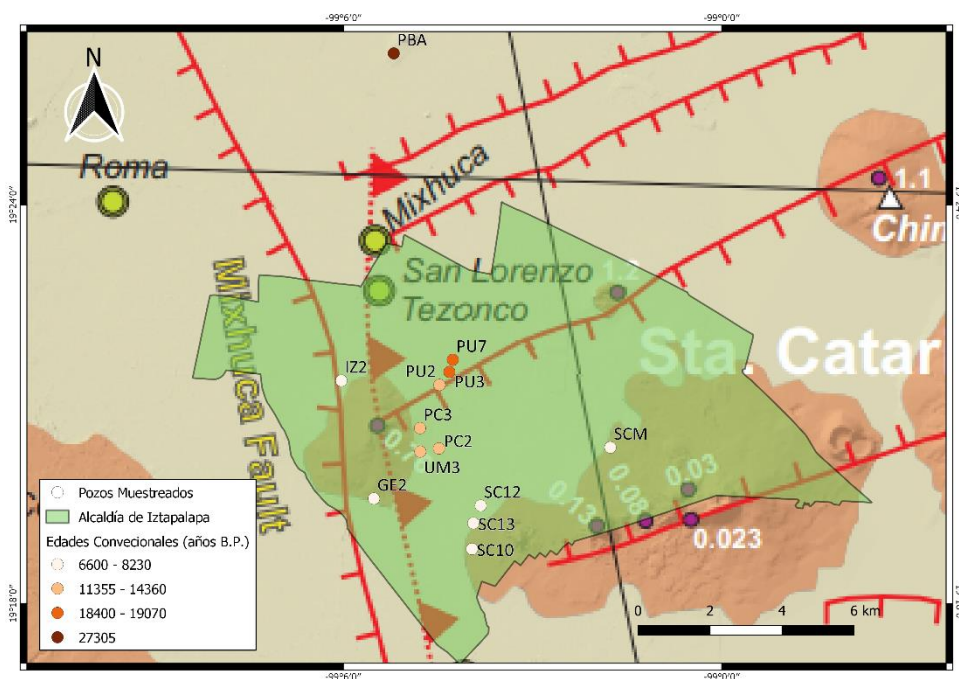


Fig. 43. Ubicación de los pozos muestreados en este trabajo junto a los resultados de sus edades convectivas y las fallas presentes en la alcaldía de Iztapalapa. La imagen de fondo fue tomada de Arce et al., 2019, las líneas rojas representan las fallas, mientras que los puntos verdes y morados corresponden a pozos profundos y a datación de rocas, respectivamente.

Las diferencias sustanciales que existen entre las mediciones que se hicieron a los parámetros fisicoquímicos de este pozo en diferentes fechas (PBA1 y PBA2; Tabla 6) pueden ser explicadas por el hecho de que se realizaron con diferentes electrodos calibrados de manera independiente, o también pueden ser un reflejo de la sensibilidad que tiene este flujo regional a la permanente actividad sísmica y volcánica implícitas en la zona de estudio, lo cual justificaría el origen geogénico del CO<sub>2</sub>. Sin embargo, para el análisis hidrogeoquímico se consideran más confiables los datos del muestreo PBA2 por ser más recientes y por haber sido medidos después de haber dejado fluir el agua del pozo por un tiempo prolongado y con el mismo electrodo usado en los pozos dentro de Iztapalapa.

Los pozos muestreados dentro de la alcaldía de Iztapalapa pertenecen a la red hídrica de administración pública del SACMEX, por lo que su perforación fue diseñada con la intención de

sobrepasar los sedimentos lacustres someros, con profundidades de entre 135 y 349 m y ventanas de extracción en basaltos, arenas, gravas y cenizas volcánicas (Fig. 9). De acuerdo con Edmunds et al. (2002), las aguas subterráneas de esta región que presentan temperaturas superiores al promedio (PU2, PU3 y PU7) están relacionadas con la misma fuente termal que el Peñón de los Baños (Tabla 6). Estas aguas son las únicas que presentan bajos valores en la relación Na/Cl, característica que también se presenta en el agua subterránea del Peñón de los Baños. Las aguas de algunos de los pozos de Iztapalapa muestran alta salinidad, lo que refleja una alta disolución de iones parcialmente relacionada a la actividad termal de la región (Edmunds et al., 2002), así como a los sedimentos lacustres (Domínguez-Mariani et al., 2015).

De manera regional, en la Fig. 41 puede reconocerse una baja concentración de iones al noreste (alrededor del Peñón del Marqués) y en el extremo suroeste de Iztapalapa, mientras que las altas concentraciones están en la zona sur, centro, norte y este.

Según Freeze & Cherry (1979) y Hem (1989), el dominio de las aguas tipo Na-HCO<sub>3</sub> en los pozos que muestreamos se puede explicar por la adsorción e intercambio catiónico con arcillas junto a la disolución de calcita y dolomita que, en nuestra zona de estudio, podrían tratarse del intercambio catiónico producido por los sedimentos lacustres (estimulado por el intenso bombeo que demandada la ciudad) junto a: la calcita diagenética presente como cementante entre fracturas (Vásquez-Serrano et al., 2019), la intrusión de un flujo profundo a través de fallas, o la reducción de sulfatos.

Hay tres excepciones que presentan aguas tipo Mg-SO<sub>4</sub> y Na-SO<sub>4</sub> (PC3, UM3 y GE2), donde el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> como anión dominante puede indicar que la reducción de sulfatos pierde relevancia (i.e. no hay materia orgánica) o existe la presencia de una fuente de sulfatos (litológica o antropogénica), mientras que el dominio del catión Mg<sup>2+</sup> indica que en ese punto la disolución de minerales máficos domina sobre la influencia de los sedimentos lacustres. El dominio de la presencia del catión Mg<sup>2+</sup> sobre Ca<sup>2+</sup> permanece en todas las aguas subterráneas muestreadas (Tabla 4) y puede indicar que existe una sobresaturación de calcita que permite que la disolución de dolomita continúe. También puede señalar la influencia de un flujo hidrotermal que ha interactuado con las calizas profundas produciendo dedolomitización.

A diferencia de Edmunds et al. (2002), que descartan la presencia de reducción de sulfatos en las aguas de Iztapalapa, nosotros, al igual que Domínguez-Mariani et al. (2015), percibimos turbiedad y partículas suspendidas junto a un intenso olor a azufre (parecido al huevo podrido) durante el muestreo de las aguas subterráneas, lo que refuerza la existencia de reducción de sulfatos. Los sulfatos que pueden ser reducidos están presentes de manera sustancial en la mayoría de los pozos (Tabla 2) y pueden originarse por la disolución de sedimentos evaporíticos (e.g. yeso, anhidrita) o por la oxidación de sulfuros metálicos (e.g. pirita, FeS<sub>2</sub>, o algún otro sulfuro metálico), ambos presentes en ambientes sedimentarios y en rocas ígneas, así como por la influencia antropogénica o de aguas hidrotermales (Hem, 1989). La materia orgánica, necesaria para la reducción de sulfatos, puede estar presente entre los sedimentos lacustres o por el impacto antropogénico, ya que popularmente se sabe que el crecimiento urbano obligó a expandir la ciudad sobre antiguos y enormes basureros a cielo abierto, lo que actualmente puede tener un impacto sustancial en la recarga de agua subterránea. Las concentraciones de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presentes en la zona de estudio pueden ser un reflejo del impacto de esta contaminación.



### **Toma y preparación de la muestra para analizar su radioactividad de $^{14}\text{C}$ por el método de LSC**

La disponibilidad de los baños medicinales (spa) del “Peñón de los Baños” nos permitió aprovechar su ubicación y seguridad para utilizar este pozo como prueba piloto e implementar la metodología de muestreo para el análisis de  $^{14}\text{C}$  a través de LSC.

Para evitar volúmenes innecesarios de muestra y desperdicio de reactivos, se decidió aplicar la metodología de Clark & Fitz (1997) en las aguas subterráneas de Iztapalapa, donde se calculó el volumen de muestra y la cantidad de  $\text{BaCl}_2$  necesarios según las concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  que hay en el agua, ya que primero deberá reaccionar con el  $\text{SO}_4^{2-}$  y después con el  $\text{HCO}_3^-$  para poder precipitar los carbonatos.

Debido al alto grado de efervescencia que presentó la oxidación de las muestras durante la síntesis de benceno (Fig. 36), este efecto presentó diferentes grados de intensidad y, según personal de LUR, no es común y puede ocurrir por la presencia del  $\text{FeSO}_4$  o de algún contaminante litológico o antrópico en el agua subterránea, no se utilizó todo el precipitado obtenido de cada muestra y se limitó su cantidad para evitar que este efecto, junto al vacío, puedan contaminar las mangueras de la línea. Esta es la principal razón por la que la cantidad de C obtenida es mucho menor que la esperada (Tabla 6), aunque también pudo haber influido la ocurrencia de ciertos elementos presentes en el agua subterránea que reaccionan con el  $\text{BaCl}_2$  y que no son considerados durante el cálculo de reactivos necesarios, tal como lo sugiere el LUR. Estos efectos han sido más sobresalientes en el agua de la muestra IZ2, donde, tras la síntesis de la línea de benceno, solo se lograron obtener 0.09 g de C, una cantidad mucho menor a la esperada por los cálculos. Para el LUR, la cantidad ideal de C para realizar un buen conteo por LSC son 1.5 g de C, aunque se han logrado obtener buenos resultados con pesos mucho menores (~0.3 g), sin embargo, la cantidad de C obtenida en el pozo IZ2 es demasiado pequeña y se ha recomendado descartarla y no confiar en el resultado de esta muestra.

### **$\delta^{13}\text{C}$ y $^{14}\text{C}$ en el agua subterránea**

Tal y como se indica en Mook & van der Plicht (1999), desde la perspectiva geoquímica, al reportar valores de radioactividad de  $^{14}\text{C}$  en aguas subterráneas lo correcto es utilizar valores “no-normalizados” ( $^{14}\text{a}$ , pmC; ver sección 3.6), ya que en estos casos el valor inicial de la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  será determinado a través de los distintos modelos de corrección, donde cada uno considera diferentes orígenes geoquímicos del CID. Además, al reportar edades convencionales o corregidas, desde la perspectiva hidrogeológica, es irrelevante si la edad se determina a partir del año 1950 o del año en que se tomó la muestra, ya que en muchos casos su incertidumbre llega a ser mayor a  $\pm 50$  años, por lo que los cálculos de la edad a través del decaimiento radioactivo de  $^{14}\text{C}$  se realizan usando la vida media de Godwin (1957) y no son calibrados con la curva INTCAL13 (Reimer et al., 2013).

Los dos muestreos analizados en el Peñón de los baños (PBA1 y PBA2) presentan bajos valores de  $^{14}\text{C}$  y valores enriquecidos de  $^{13}\text{C}$  en comparación con el  $\text{CO}_{2(g)}$  del suelo ( $\delta^{13}\text{C} \approx -23$  ‰). Estas características refuerzan lo que sugieren sus datos hidrogeoquímicos, la asociación de esta agua con un flujo regional profundo influenciado por la disolución de rocas calizas, que posiblemente alcanza niveles someros a través de las fracturas que caracterizan a la región. Como ya se mencionó, aunque Edmunds et al. (2002) ignoran la influencia de  $\text{CO}_{2(g)}$  geogénico en estas aguas, su química sugiere

la posibilidad de su existencia, lo cual es confirmado por sus bajas concentraciones de  $O_2$ , altas concentraciones de  $CO_2$  y [CID] (compuesto mayormente por  $H_2CO_3$ ) y altos valores de  $P_{CO_2}$ , así como por sus bajos valores de  $^{14}C$  y su firma de  $\delta^{13}C$ , cuyos valores se encuentran dentro del rango de valores reportados por Hoefs (1997) para el  $CO_2$  geogénico (-3 y -8 ‰).

Aunque ambos análisis realizados en el Peñón de los Baños resultan antiguos, las muestras PB1 ( $^{14}C = 6.34$  pmC y  $\delta^{13}C = -8.06$  ‰) y PBA2 ( $^{14}C = 3.68$  pmC y  $\delta^{13}C = -5.73$  ‰) tienen diferencias sustanciales, siendo la primera un poco más moderna en  $^{14}C$  y más empobrecida en  $^{13}C$ . Esto ha sido asociado a la exposición atmosférica que se ha presentado en esta muestra debido a las complicaciones descritas durante su manipulación. De igual forma, al comparar con el resultado del análisis de AMS realizado por Edmunds et al. (2002) en este mismo pozo hace aproximadamente 18 años ( $^{14}C = 1.9$  pmC y  $\delta^{13}C = 0.8$  ‰), la muestra PB2 (cuyo tratamiento se realizó sin complicaciones) resultó más moderna en  $^{14}C$  y más empobrecida en  $^{13}C$ , lo cual puede estar asociado a las diferentes metodologías utilizadas por ambos trabajos (Aggarwal et al., 2014). Aunque parte de la diferencia también puede ser asociada a la influencia de un flujo regional profundo y a su respectiva sensibilidad a la actividad volcánica de la región, la cual se ha manifestado activa desde la mitad de la década de 1990.

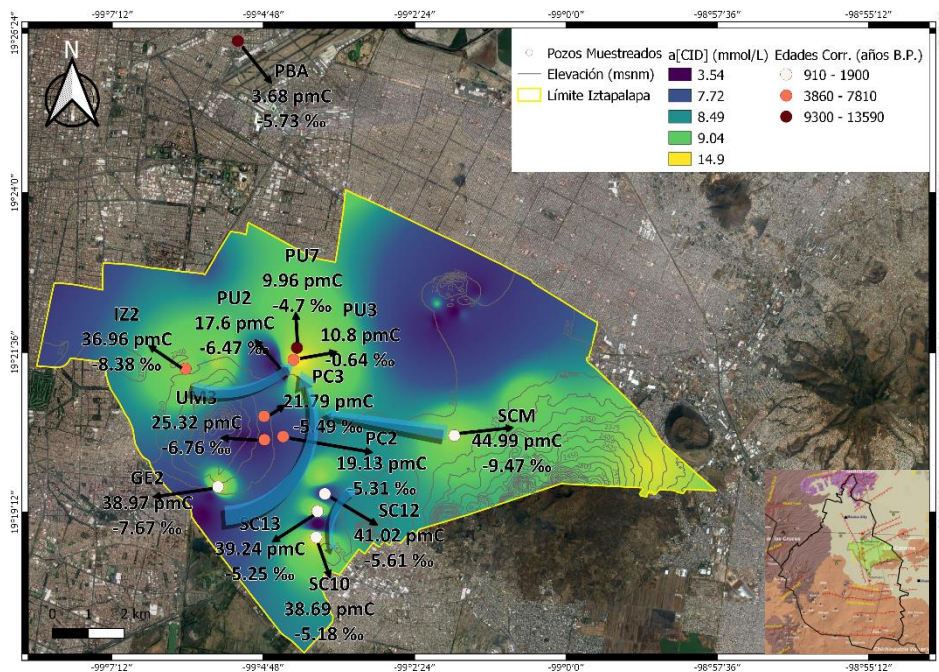


Fig. 44. Mapa de la alcaldía de Iztapalapa donde se muestran los resultados de los análisis de  $^{14}C$  y  $\delta^{13}C$  para cada uno de los pozos muestreados en este trabajo junto a la distribución espacial de CID obtenida a partir de la recopilación de Olea, Olea, S., Edmunds et al., 2002 y Domínguez-Mariani et al., 2015. También se muestran las edades corregidas por alguno de los métodos mencionados en este trabajo. Los resultados de  $^{14}C$  muestran tres principales direcciones de flujo.

Los valores isotópicos de  $^{14}C$  en las aguas subterráneas que fueron muestreadas dentro de la alcaldía de Iztapalapa varían entre 10 y 45 pmC, mientras que los de  $\delta^{13}C$  están en un rango de entre -0.6 y -9.5 ‰ (Tabla 6). Al considerar solamente sus valores de  $^{14}C$  sin correcciones, y de acuerdo con su distribución espacial, se pueden identificar tres principales direcciones de flujo, las cuales inician en

la zona sur, este y noroeste, y fluyen hacia la dirección centro-norte de la alcaldía, donde las tres convergen (Fig. 44). Estas trayectorias de flujo coinciden con las reportadas por Domínguez-Mariani et al. (2015), donde, a través de información hidrogeoquímica y piezométrica, indican que en la planicie de la alcaldía de Iztapalapa convergen los flujos provenientes del norte (Iztacalco), del sur (Xochimilco) y del este (Sierra Sta. Catarina y Peñón del Marqués). Existen algunas particularidades, como la que se presenta en las muestras de la zona sur (SC10, SC12 y SC13), las cuales tienen valores isotópicos muy similares y pareciera que el  $^{14}\text{C}$  indica un flujo en dirección norte-sur entre ellas, de igual forma, el pozo PC2 presenta un valor que rompe el orden descendente de  $^{14}\text{C}$  en la dirección de flujo sur-norte. Estas anomalías, que contradicen el comportamiento del flujo regional dentro de la alcaldía de Iztapalapa, pueden ser un efecto de las reacciones hidrogeoquímicas que afectan puntualmente el  $^{14}\text{C}$  de estas aguas.

Aunque el pozo SCM es el más profundo de entre los que muestreamos (350 m), su firma de  $\delta^{13}\text{C}$  (-9.47 ‰) es la más empobrecida de todas y, por su valor de  $^{14}\text{C}$  (45 pmC), también es el agua más joven, lo que puede indicar que, a pesar de su profundidad, es agua con una posible influencia moderna que se ha infiltrado a través de las fracturas que caracterizan a la región de la Sierra de Sta. Catarina y que, por su alta concentración de [CID] (10.7 mmol/L), turbiedad y mal olor, tiene una componente antigua con alta disolución de C que podría estar contaminada con aguas residuales o que ha pasado por la reducción de sulfatos.

Las aguas de los pozos GE2 e IZ2 también podrían considerarse con influencia moderna, ya que tienen una profundidad menor (250 y 150 m), sus valores de  $\delta^{13}\text{C}$  están entre los más empobrecidos (-7.67 y -8.38 ‰) y sus valores de  $^{14}\text{C}$  están entre los mayores (39 y 37 pmC), siendo el pozo GE2 el que tiene la menor concentración de [CID] (4.2 mmol/L) de entre todas nuestras muestras, lo que indica poca disolución de C.

Para los pozos SC10, SC12 y SC13, sus valores de  $\delta^{13}\text{C}$  no son los más empobrecidos (-5.18, -5.61 y -5.25 ‰) y tienen profundidades considerables (299, 263 y 276 m), sus altas concentraciones de [CID] (14.87, 13 y 13.57 mmol/L), turbiedad y mal olor, asociados con contaminación antrópica, junto a sus valores de  $^{14}\text{C}$  (38.36, 41.02 y 38.91 pmC), indican que estas aguas posiblemente tienen una mayor componente antigua.

#### ***Edades convencionales de $^{14}\text{C}$ y sus modelos de corrección***

Al determinar las edades convencionales de cada muestra (usando la Ec. 6 sin normalizar; Tabla 7), las muestras PBA1 y PBA2 resultan ser las más antiguas, con edades de 22,800 y 27,310 años B.P., respectivamente, mientras que las aguas muestreadas dentro de la alcaldía de Iztapalapa son más jóvenes, con edades de entre 6,600 y 19,070 años B.P. (Fig. 43). Sin embargo, aunque es imposible determinar la edad exacta del agua subterránea (Mook, 1992), estas edades convencionales están muy lejos de representar una edad aproximada de estas aguas, ya que no toman en cuenta las características y procesos hidrogeoquímicos que se presentan en la zona de estudio. Es decir, debido a la variabilidad climática, temporal y espacial, el valor de  $^{14}\text{C}$  inicial de los suelos que antiguamente recargaron estas aguas pudo haber sido muy distinto al valor estándar actual ( $A_0 \approx 100$  pmC), además de ser diluido por distintos factores hidrogeoquímicos antes de aislarse y comenzar a decaer, tal y como se ha indicado en el análisis hidrogeoquímico de nuestras muestras. Por estas razones es que se les ha aplicado una recopilación de diferentes métodos de corrección tratando de encontrar alguno que se ajuste a sus características hidrogeoquímicas.

En cuanto a los modelos de corrección para una sola muestra (sección 3.9), los cuales fueron creados para condiciones ideales (acuíferos confinados con una zona de recarga claramente identificada), se consideran muy simples para representar las condiciones hidrogeológicas que pueden afectar el  $^{14}\text{C}$  presente en las aguas subterráneas de la alcaldía de Iztapalapa. Mientras estos modelos solo consideran un balance geoquímico del C que posteriormente puede contaminarse isotópicamente con  $\text{CO}_2$  moderno, con rocas carbonatadas o ambos, las condiciones que existen en nuestra zona de estudio sugieren que, además de estos factores, existe la posibilidad de contaminación con aguas someras (recarga natural, fugas de la red pública, aguas residuales, flujo proveniente de los sedimentos lacustres inducido por la sobreexplotación) y profundas (aguas hidrotermales asociadas al Peñón de los Baños) a través de fracturas. Además de la reducción de sulfatos u óxidos de hierro por la presencia de materia orgánica, así como el intercambio iónico, la presencia de  $\text{CO}_2$  geogénico y quizá, en menor medida, la metanogénesis (se sospecha que afecta las aguas del pozo PU3 por su enriquecido valor de  $\delta^{13}\text{C}$ ).

Para comprender nuestros resultados isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ , sus edades y los modelos que fueron aplicados, hemos graficado nuestras muestras en el diagrama propuesto por Han & Plummer (2016; Fig. 45).

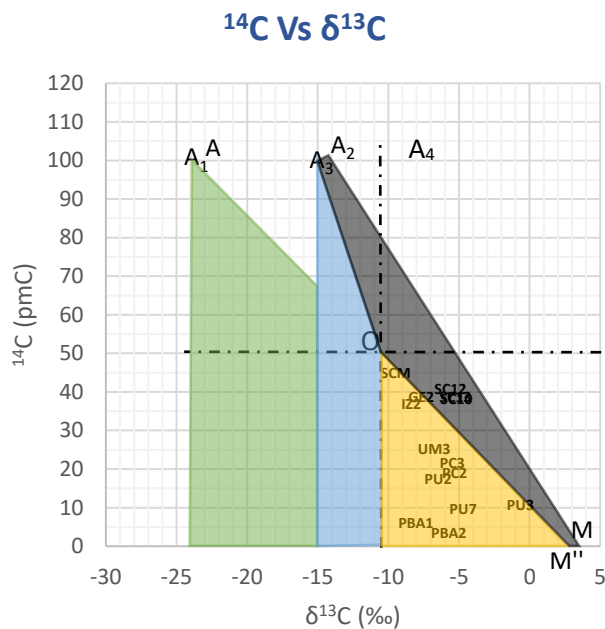


Fig. 45. Diagrama de  $^{14}\text{C}$  Vs  $\delta^{13}\text{C}$  replicado de Han & Plummer (2016). Las muestras ubicadas bajo la línea  $A_1$ -M pueden ser corregidas por el modelo de Pearson (área verde). Las que podrían ser corregidas por el modelo Mook se ubicarían en el área azul. El área amarilla representa las muestras que pueden ser corregidas por el modelo de Eichinger. El modelo de la IAEA puede aplicarse en todas las muestras ubicadas bajo la línea  $A_3$ -M, el área oscura representa a muestras que podrían considerarse modernas por el resto de los modelos, pero que serían algo antiguas con la corrección del modelo de la IAEA.  $A_4$  representa el  $\text{CO}_2$  atmosférico ( $\delta^{13}\text{C} \approx -7$  ‰),  $A$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $M$  y  $M''$  se definen en la Fig. 19.

Si se asume que los valores del C de los suelos que recargan las aguas subterráneas de Iztapalapa tienen valores de  $^{14}\text{C} \approx 100$  pmC y  $\delta^{13}\text{C} \approx -23$  ‰, y que existe un balance geoquímico e isotópico durante su recarga hasta antes de aislarse del  $^{14}\text{C}$  del suelo y comenzar a decaer (punto de Tamers

“O”; Fig. 45), entonces se esperaría que los valores isotópicos iniciales del agua subterránea en ese punto fueran  $A_0 \approx 50$  pmC y  $\delta^{13}\text{C} \approx -12$  ‰. Esto concuerda con el hecho de que todos los valores de  $^{14}\text{C}$  de nuestras muestras son menores a 50 pmC, por lo que el modelo de Tamers da resultados válidos en todas ellas, sin embargo, sus valores de  $\delta^{13}\text{C}$  son más enriquecidos que  $\delta^{13}\text{C} \approx -12$  ‰, lo que indica que existen procesos hidrogeoquímicos que enriquecen este valor, por lo que el modelo de Tamers no representaría todos los procesos que afectan el  $^{14}\text{C}$  de estas aguas. Es decir, el modelo de Tamers solo es indicado cuando las muestras se ubican bajo el punto O y próximos a la línea vertical de la Fig. 45.

En todas nuestras muestras la corrección de Pearson, que determina la influencia del  $\text{CO}_2$  del suelo o de rocas carbonatadas a través de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  presentes en el agua, muestra valores de  $A_0$  menores a los de Tamers, lo que indica que existe la disolución de carbonatos enriquecidos en  $\delta^{13}\text{C}$  mientras el agua evoluciona en condiciones de sistema cerrado, sin embargo, en la Fig. 45 algunas muestras están por encima de la línea de Pearson (A<sub>1</sub>-M), lo que resulta en edades negativas debido a que el valor de  $^{14}\text{C}$  medido en estas muestras es mayor que el de  $A_0$  corregido por el modelo.

Para el modelo de Mook (el cual considera que, una vez alcanzado el punto de Tamers, el agua interacciona con el  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  del suelo en condiciones de sistema abierto), la mayoría de los valores corregidos de  $A_0$  en nuestras muestras resultan muy pequeños o negativos, ya que sus valores de  $^{14}\text{C}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  muestran que la evolución de estas aguas se lleva a cabo en condiciones de sistema cerrado, lo cual puede producir una edad negativa o un error matemático. Las edades corregidas negativas son resultado de un valor corregido positivo de  $A_0$  que es menor al valor de  $^{14}\text{C}$  medido en la muestra. La única excepción que resulta con una edad positiva a través de esta corrección es la muestra PBA1, lo que se debe a que esta corrección asume que todo el  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  es de origen moderno y no geogénico, por lo que es ignorada.

Los modelos de corrección de Wigley, Evans y Eichinger son aplicables cuando existe la disolución de minerales carbonatados en condiciones de sistema cerrado, siendo el de Eichinger el único de los tres que considera el equilibrio isotópico entre el  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  y el  $\text{HCO}_3^-$  del CID con las rocas carbonatadas, mientras que los otros dos solo consideran el  $\text{HCO}_3^-$ . En el modelo de Wigley, debido a su alto valor de  $\delta^{13}\text{C}$ , la muestra PU3 es la única que resulta con una corrección negativa de  $A_0$ , por lo que su edad no es calculable. Para el resto de las muestras, solo las que se ubican por debajo de la línea O-M en la Fig. 45 pueden ser corregidas por estos modelos, las demás producirán edades negativas debido a que sus valores de  $A_0$  corregidos por estos modelos son menores que sus valores medidos de  $^{14}\text{C}$ .

El modelo de corrección de F&G asume que el agua subterránea es influenciada por el  $\text{CO}_2$  del suelo y por minerales carbonatados en la matriz del acuífero, para después continuar su camino evolutivo en condiciones de sistema cerrado o abierto, aunque Han & Plummer (2013) señalan que existe un error conceptual en el planteamiento del balance de masas de este modelo, en el pasado este método ha sido considerado como válido. En todas nuestras muestras los valores de  $A_0$  corregidos por este modelo son positivos, aunque algunos de estos valores son menores a los valores medidos de  $^{14}\text{C}$ , generando edades negativas. El modelo de corrección de H&P fue creado con la intención de superar los errores del modelo de F&G, de tal manera que, al existir condiciones de sistema abierto, el modelo de H&P se convierte en el modelo de Mook, mientras que cuando existen condiciones de sistema cerrado este modelo se asemeja al de Eichinger, con la diferencia que su

factor de corrección es aditivo y no multiplicativo, por lo tanto, en nuestras muestras las correcciones del modelo de H&P producen valores similares al del modelo de Eichinger.

La corrección del modelo de la IAEA considera que, después de un balance geoquímico de C, existe interacción con el  $\text{CO}_{2(g)}$  del suelo en condiciones de sistema abierto para después aislarse y evolucionar en condiciones de sistema cerrado en contacto con rocas carbonatadas. En todas nuestras muestras este modelo genera correcciones positivas de  $A_0$ , todas las muestras que se ubican por debajo de la línea  $A_2$ -M en la Fig. 45 producen edades positivas.

Se puede observar que SC10, SC12, SC13 y PU3 son muestras que, por sus características isotópicas e hidrogeoquímicas, están en los límites del rango en que son aplicables los modelos de corrección tradicionales. Mientras que el  $\delta^{13}\text{C}$  de las muestras SC10, SC12 y SC13 es algo enriquecido (-5.18 - -5.61 ‰), sus valores de  $^{14}\text{C}$  están entre los más modernos (38.36 - 41.02 pmC), por lo que se ubican cerca de la línea  $A_2$ -M en la Fig. 45, lo que sugiere que podría existir una influencia de  $\text{CO}_2$  atmosférico moderno ( $A_4$ ). De manera similar, la firma de  $\delta^{13}\text{C}$  (-0.64 ‰) y de  $^{14}\text{C}$  (10.8 pmC) de la muestra PU3 la ubican en los límites del rango aplicable para los modelos de corrección tradicionales (Fig. 45), aunque ambos valores muestran que es antigua, su valor de  $\delta^{13}\text{C}$  es demasiado enriquecido, lo que puede ser debido a que se encuentra en contacto directo con una fuente de C antiguo (rocas calizas o  $\text{CO}_2$  geogénico) a través de fallas geológicas (Fig. 43) o por que se produce metanogénesis.

Con respecto al modelo estadístico para varias muestras de un mismo acuífero, creado por Gionfanti & Zuppi (2003) para condiciones en donde existe un intercambio progresivo de C entre el agua y rocas carbonatadas, podemos observar en la Fig. 45 que no se cumple el requisito de una relación curva entre  $\delta^{13}\text{C}$  Vs  $^{14}\text{C}$ , tal como en la Fig. 25, por lo que este modelo no puede ser aplicado en nuestro conjunto de muestras.

Para identificar las reacciones que, además de la interacción del  $\text{CO}_2$  del suelo y las rocas carbonatadas, afectan geoquímicamente el  $^{14}\text{C}$  de nuestras muestras, utilizaremos el método gráfico de Han et al. (2012), en donde se utilizan tres gráficas ( $\delta^{13}\text{C}$  Vs [CID],  $^{14}\text{C}$  Vs  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  Vs [CID]) para llevar a cabo esta interpretación (Fig. 46). Los puntos O y B en estas gráficas representan dos fuentes distintas de C en el agua, que en nuestro caso serían las aguas de reciente infiltración y rocas carbonatadas (o  $\text{CO}_2$  geogénico), respectivamente. La línea que une estos dos puntos (O-B) puede ser considerada como una mezcla entre estas dos fuentes, también refleja variaciones en el  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  y el [CID] que son provocadas por reacciones geoquímicas sin decaimiento radioactivo.

De acuerdo con Han et al. (2012), las muestras que en las tres gráficas (Fig. 46) se ubican próximas a la línea O-B (SC10, SC12 y SC13) pueden reflejar que existe disolución de carbonatos marinos por medio de  $\text{CO}_2$  geogénico, metanogénesis relacionada con materia orgánica antigua, intercambio iónico con minerales arcillosos (disolución de carbonatos) o disolución de carbonatos marinos por medio de ácidos no carbónicos. Las muestras que presentan un decremento en los valores de  $^{14}\text{C}$  y [CID], y un aumento de  $\delta^{13}\text{C}$  (PC2, PC3, UM3, PU2, GE2), pueden representar dedolomitización, que involucra disolución de dolomita enriquecida en  $\delta^{13}\text{C}$  y precipitación de calcita (Han et al., 2012). Las muestras que se ubican debajo de la línea O-B en las gráficas II) y III) (Fig. 46) suelen ser aguas antiguas que han pasado por decaimiento radioactivo (Han et al., 2012). Las muestras que presentan una variación en la concentración de [CID] en la gráfica I) (PU2, PC2, PC3, UM3 y GE2) pueden ser explicadas por las siguientes razones: las muestras fueron tomadas en áreas cuyos suelos tienen

diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> (en algunas regiones, como las que son muy áridas, la principal fuente de C proviene de la atmósfera y no del suelo); las muestras se tomaron de distintos sistemas (e.g. existen acuíferos con silicatos donde la concentración de carbonatos puede ser baja y también hay sistemas donde el agua se infiltra de manera muy rápida sin entrar en contacto con el CO<sub>2</sub> del suelo); puede ser que entre las muestras existan diferencias entre la proporción de la influencia que tuvieron en sus aguas las condiciones de sistema abierto o cerrado; las muestras pueden ser una mezcla de distintas aguas con diferentes concentraciones de [CID]; o el contenido de CO<sub>2</sub> del suelo ha variado considerablemente con el paso del tiempo (Han et al., 2012).

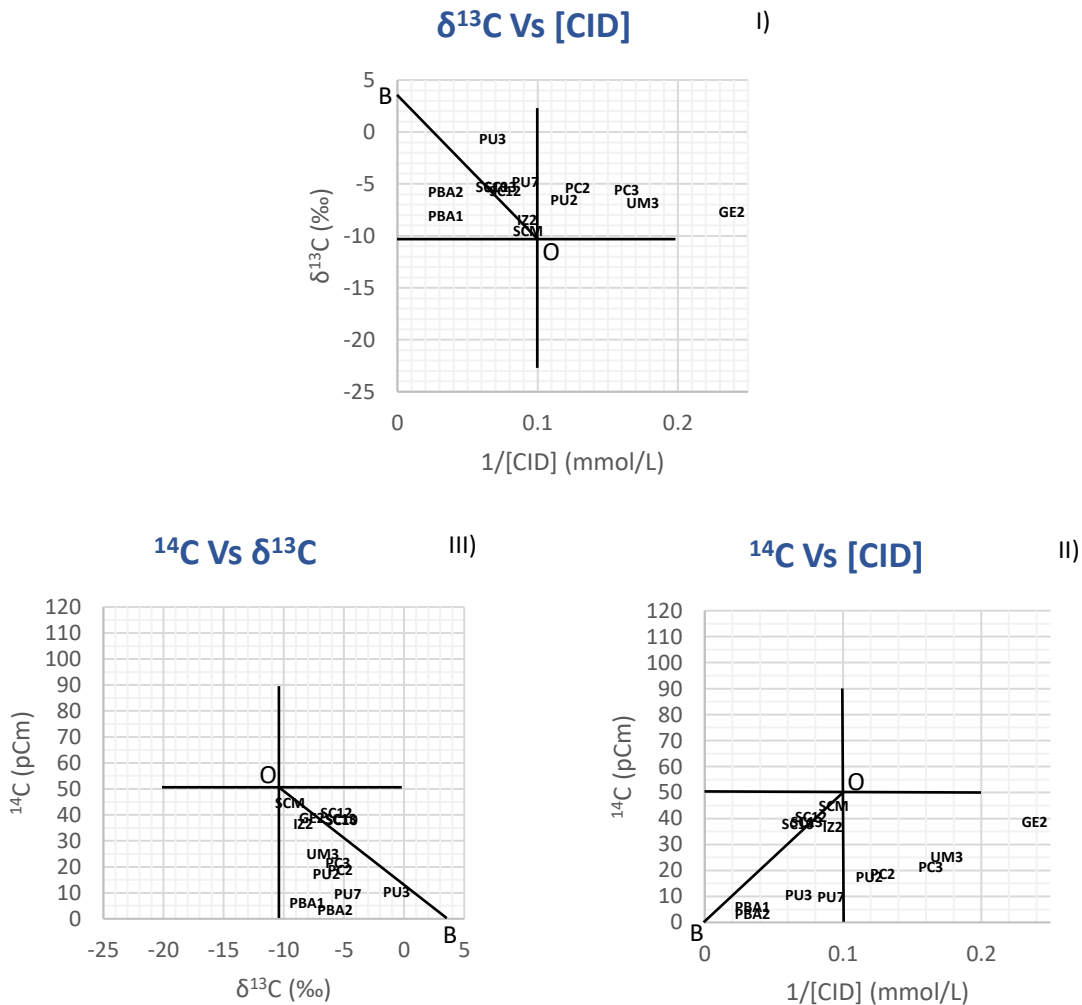


Fig. 46. Gráficas para interpretar la hidrogeoquímica del C en el agua subterránea, replicadas de Han et al., 2012. La posición de las líneas horizontal y vertical se establece a partir de Han et al. (2012), los símbolos O y B se describen en el texto.

Cuando la ubicación de las muestras en las gráficas I) y II) mantiene la concentración de [CID] constante, pero existe un enriquecimiento de δ<sup>13</sup>C y un decremento en los valores de <sup>14</sup>C, y además se encuentran próximas a la línea O-B en la gráfica III) (SCM, IZ2, PU2 y PU7), puede ser interpretado como la presencia de un intercambio isotópico entre el agua y carbonatos, o la existencia de disolución incongruente (Han et al., 2012). Cuando las muestras se ubican en el primer cuadrante de la gráfica I), el cuarto cuadrante de la gráfica II) y cerca de la línea O-B en la gráfica III) (PU2, PC2,

PC3, UM3 y GE2), puede representar la disolución de  $\text{CaSO}_4$  y dolomita con precipitación de calcita en condiciones de sistema cerrado (dedolomitización; Fig. 46).

Además de la compleja naturaleza hidrogeológica de la Cuenca de México (e.g. alta, lacustre, endorreica, sísmica y volcánica), el impacto antropogénico moderno hace que el comportamiento del agua subterránea de este lugar cambie drásticamente y sea difícil de estudiar. Por estas razones, ninguno de los modelos de corrección para una sola muestra (sección 3.9) es capaz de representar la evolución isotópica del C en las aguas subterráneas de Iztapalapa. Sin embargo, si estuviéramos obligados a elegir de entre alguno de ellos, los más indicados se muestran en la Tabla 7.

Todos los resultados pueden ser corregidos por más de un modelo, sin embargo, para la mayoría de ellos se considera el modelo de la IAEA como el más indicado al asumir que en los sedimentos lacustres someros existe un equilibrio isotópico entre el CID y el  $\text{CO}_{2(g)}$  del suelo en condiciones de “sistema abierto” que después pasa a condiciones de “sistema cerrado” por la inducción del bombeo intensivo (Fig. 45). El agua del pozo SCM se considera la más moderna por tener el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  más empobrecido (-9.47 ‰) y el mayor valor de  $^{14}\text{C}$  (45 pmC), por lo que la corrección de Tamers sería la mejor opción debido a su resultado. Para el caso del Peñón de los baños, cuyas aguas parecen evolucionar en condiciones de sistema cerrado y en contacto con rocas calizas, el modelo de Wigley sería el más indicado para corregir su edad, ya que ignora el  $\text{CO}_2$  geogénico presente en estas aguas y que, de tomarlo en cuenta, produciría edades más antiguas, mientras que el modelo de Eichinger sí toma en cuenta el  $\text{CO}_{2(aq)}$  y asume que proviene solo de la recarga, es decir, considera al  $\text{CO}_{2(aq)}$  geogénico como moderno resultando en una edad más joven.

Para tomar en cuenta complicaciones hidrogeoquímicas en el agua subterránea, se aplicó el modelo de Coatsiers & Walraevens (2009) y resultó que los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  medidos no coinciden con los calculados por la Ec. 19 (Tabla 8), lo que significa que los procesos hidrogeoquímicos considerados por Coatsiers & Walraevens (2009) no son los mismos que ocurren en nuestra zona de estudio, por lo que no se continuó con el cálculo de las edades.



## 7. CONCLUSIONES

Los resultados de la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  obtenidos por la técnica de LSC en el agua del Peñón de los Baños (3.68 pmC) son ligeramente diferentes a los que han sido publicados anteriormente por Edmunds et al. (2002) con la técnica de AMS (1.9 pmC). Ambos resultados representan aguas antiguas, aunque sus edades convencionales ( $\text{PBA}_2=27,300$  y  $\text{PBA}_{\text{Ed}}=32,760$  años B.P.) tienen una diferencia de más de 5,000 años. Usar los valores de radioactividad (pmC) obtenidos con LSC nos permite reconocer entre aguas modernas, antiguas o intermedias, además de identificar la influencia de diferentes fuentes de carbono, sin embargo, debido a la exposición que sufre la muestra durante su tratamiento, la precisión y exactitud de estos resultados no superan a los obtenidos por AMS. Al igual que el AMS, la técnica de LSC es una buena herramienta para reconocer el comportamiento del agua subterránea, pero cuando se busca trabajar con edades representativas el AMS brinda los mejores resultados.

Los resultados de  $\delta^{13}\text{C}$  obtenidos por espectrometría de isótopos estables a partir del precipitado de CID tienen diferencias considerables en comparación con los obtenidos por AMS ( $\sim -5\text{‰}$ ), por lo que no se consideran representativos. Estas diferencias en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  están relacionadas con la manipulación de la muestra durante la captura y el tratamiento del precipitado de CID.

La técnica de LSC es mucho más económica que la de AMS, sin embargo, debido al alto grado de trabajo y manipulación que requiere esta técnica, la muestra suele ser expuesta a la contaminación. Por esta razón, es necesario continuar trabajando en la mejora y en la estandarización de la metodología utilizada (materiales, hidrogeoquímica, volúmenes, tiempos de reacción y de conteo, etc.), para obtener resultados reproducibles y confiables que apoyen la investigación hidrogeológica dentro de la UNAM.

Los resultados de la radioactividad de  $^{14}\text{C}$  obtenidos en este trabajo confirman las trayectorias de flujo propuestas por estudios que utilizaron información hidrogeoquímica y piezométrica (Domínguez-Mariani et al., 2015), las cuales indican que los flujos provenientes del norte (alcaldía de Iztacalco), del este (Sierra Sta. Catarina y Peñón del Marqués) y del sur (alcaldía de Xochimilco) convergen hacia el centro de la alcaldía. Esto concuerda con los registros piezométricos más recientes

En la delegación de Iztapalapa no se presentan las condiciones hidrogeológicas ideales para que exista un flujo confinado de tipo pistón. Más bien es un sistema con fracturas litológicas que permiten una mezcla de aguas modernas, que se infiltran a través de los sedimentos lacustres superficiales, y un flujo hidrotermal profundo y antiguo, que alcanzan niveles someros a través de fallas.

Los sedimentos lacustres someros (acuitardo superior) se caracterizan por un alto contenido de sales, presencia de materia orgánica y contaminación antropogénica proveniente de aguas residuales, fugas en la red pública, agricultura, etc., así como de precipitación e incluso manantiales perdidos (por el bombeo intensivo) que ya no afloran en la superficie (tal como el Peñón de los Baños).

Existe un flujo intrínseco a las profundidades y a las ventanas de extracción de cada uno de los pozos de Iztapalapa que corresponde a los aluviones, rocas y otros productos volcánicos. En regiones

donde existe un intenso bombeo, subsidencia y/o fracturas someras, este flujo (intermedio) se mezcla con una componente moderna proveniente del acuitardo superior (local). Mientras que las fracturas más profundas, junto al flujo vertical, permiten que exista una influencia de una componente antigua, profunda e hidrotermal (regional).

El modelo hidrogeoquímico de Coetsiers & Walraevens (2009) considera algunas reacciones que posiblemente ocurren en el agua subterránea de Iztapalapa, pero no son suficientes para representar su verdadera evolución y no es aplicable en la zona. Los modelos de corrección para una sola muestra ignoran reacciones hidrogeoquímicas importantes y no representan todas las condiciones que existen en Iztapalapa, pero consideran procesos generales que ocurren en esta y en la mayoría de las zonas de estudio, por lo que son la mejor herramienta presentada en este trabajo para corregir algunos de los procesos que ocurren durante la evolución del C en el agua subterránea de Iztapalapa y obtener edades más representativas.

Las aguas de Iztapalapa tienen miles de años (1,000 – 12,000 años B.P.) y muestran una variación entre la influencia de componentes de flujo antigua e intermedia con una componente moderna. La mayoría de las muestras de Iztapalapa tienen valores similares de  $\delta^{13}\text{C}$  a los del Peñón de los Baños, lo que muestra una mayor influencia de una componente antigua en las aguas subterráneas de Iztapalapa. Las muestras con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  más empobrecidos muestran la influencia de una componente moderna. El pozo PU3 tiene un valor de  $\delta^{13}\text{C}$  mucho más enriquecido que el Peñón de los Baños y puede ser generado por procesos metanogénicos o metamórficos (Clark & Fitz, 1997).

El olor a azufre percibido durante la toma de muestras de agua subterránea muestra la ocurrencia de la reducción de sulfatos. El C de la materia orgánica presente en los sedimentos lacustres, o que proviene de la contaminación antropogénica, se incorpora al CID a través de la reducción de sulfatos provenientes de la oxidación de pirita o de evaporitas presentes entre fracturas.

Es necesario crear un modelo de corrección que considere las condiciones geológicas y la evolución hidrogeoquímica de las aguas subterráneas de Iztapalapa (reducción de sulfatos, de óxidos de Fe y Mn y de nitratos, metanogénesis, hidrotermalismo,  $\text{CO}_2$  geogénico, etc.). Este modelo debe ser complementado con modelos computacionales hidrogeoquímicos (como NETPATH) que tomen en cuenta la mezcla de diferentes fuentes, y con mediciones de parámetros hidrogeoquímicos e isotópicos a diferentes profundidades en la zona no saturada de las distintas áreas de recarga, así como en aguas próximas al nivel freático, en unidades litológicas con diferentes profundidades y en diferentes fuentes de C.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

Academia de la investigación científica, A.C., Academia nacional de ingeniería, A.C., Academia nacional de medicina, A.C. (AIC), 1995. *El agua y la Ciudad de México (Abastecimiento y drenaje, calidad, salud pública, uso eficiente, marco jurídico e institucional)*. Ciudad de México, México. 353pp.

Aggarwal, P.K., Araguas-Araguas, L., Choudhry, M., van Duren, M., Froehlich, K., 2014. *Lower groundwater  $^{14}\text{C}$  age by atmospheric  $\text{CO}_2$  uptake during sampling and analysis*. Groundwater 52, 20–24. <https://doi.org/10.1111/gwat.12110>.

Aguilera- Franco, N., 2003. Cenomanian-Coniacian zonation (foraminifers and calcareous algae) in the Guerrero-Morelos basin, southern Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 20, 202-222.

Aguirre-Díaz, G.J., López-Martínez, M., & Rendón-Márquez, G., 2006. La Caldera de La Catedral, Sierra de Las Cruces, una caldera al norponiente de la Ciudad de México (abstract), Reunión Anual de la Unión Geofísica Mexicana, Puerto Vallarta, Jal., México. *Geos*, 26, p.160-161.

Agustin-Flores, J., Siebe, C., & Güilbaud, M-N., 2011. Geology and geochemistry of Pelagatos, Cerro del Agua, and Dos Cerros monogenetic volcanoes in the Sierra Chichinautzin Volcanic Field, south of México City. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 201, 143-162.

Alaniz-Álvarez, S. A., Nieto-Samaniego, A. F., Morán-Zenteno, D. J., & Alba-Aldave, L., 2002. Rhyolitic volcanism in extension zone associated with strike-slip tectonics in the Taxco region, southern Mexico. *Journal of vulcanology and Reotermal Research*, 118, 1-14.

Aravena, R., Wassenaar, L.I., Plummer, L.N., 1995. *Estimating  $^{14}\text{C}$  groundwater ages in a methanogenic aquifer*. *Water Resour. Res.* 31, 2307–2317

Arce, J.L., Macías, R., García-Palomo, A., Capra, L., Macías, J.L., Layer, P., & Rueda, H., 2008. Late Pleistocene flank collapse of Zempoala Volcano (Central Mexico) and the role of fault reactivation. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 177, 944-958.

Arce, J.L., Layer, P.W., Morales-Casique, E., Benowitz, J.A., Rangel, E., & Escolero, O., 2013a. New constraints on the subsurface geology of the Mexico City Basin: The San Lorenzo Tezonco deep well, on the basis of  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  geochronology and whole rock chemistry. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 266, 34-49.

Arce, J.L., Layer, P.W., Lassiter, J., Benowitz, J.A.; Macías, J.L., & Ramírez-Espinosa, J., 2013b.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating, geochemistry, and isotopic analyses of the Quaternary Chichinautzin Volcanic Field, south of Mexico City: Implications for timing, effusion rate, and distribution of the volcanism. *Bulletin of Volcanology*, 75:74, doi: 10.1007/s00445-013-0774-6.

Arce, J.L., Layer, P.W., Martínez, I., Salinas, J.I., Macías-Romo, M.C., Morales-Casique, E., J., Benowitz, J.A., Escolero, O., & Lenhardt, N., 2015a. Geología y estratigrafía del pozo profundo San Lorenzo Tezonco y de sus alrededores, sur de la Cuenca de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67, 123-143.

- Arce, J.L., Cruz-Fuentes, D.M., Ramírez-Luna, A., Herrera-Huerta, I.A., & Girón-García, P., 2017. Pómez Bosque de Tlalpan, producto de una erupción de gran magnitud en el margen suroeste de la Cuenca de México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 34, 274-278.
- Arce, J.L., Layer, P.W., Macías, J.L., Morales-Casique, E., García-Palomo, A., Jiménez-Domínguez, F.J., Benowitz, J., Vásquez-Serrano, A., 2018. Geology and Stratigraphy of the Mexico Basin (Mexico City) central Tran-Mexican Volcanic Belt. *Journal Of Maps*. Artículo por publicar.
- Arnold, J.R., Libby, W.F., 1951. *Radiocarbon Dates*. *Science*, Vol. 113, pp. 111-120.
- Auvinet, G., Méndez, E. & Juárez, M., 2017. *El subsuelo de la Ciudad de México. Con una revisión de los avances en el conocimiento del subsuelo de la Ciudad de México (1959-2061)*. Instituto de Ingeniería UNAM, III Tomo.
- Birkle, P., Torres-Rodriguez, T., Gonzales-Partida, E., 1998. The water balance for the Basin of the Valley of Mexico and implications for future water consumption. *Hydrogeol. J.* Vol. 6, pp. 500-517.
- Bloomfield, K. (1975). A late-Quaternary monogenetic volcano field in central Mexico. *Geologische Rundschau*, 64, 476-497.
- Bouwer, H. 2002. *Artificial recharge of groundwater: hydrogeology and engineering*. *Hydrogeol. J.* 10, 121–142. doi:10.1007/s10040-001-0182-4.
- Bowen, R., 1994. *Isotopes in Earth Science*. England, U.K. Chapman & Hall.
- Briebesca-Castrejón, J.L., 1960. *Hidrología histórica del valle de México*. Ing. Hidraul. Mex., México, D.F., XIV (3): 43-61.
- Brown, E.T., Werne, J.P., Lozano-García, M.S., Caballero-Miranda, M., Ortega-Guerrero, B., Cabral-Cano, E., Valero-Garcés, B.L., Schwalb, A., & Arciniega-Ceballos, A., 2012. Workshop Reports, Scientific Drilling No. 14, 72-75. doi:10.2204/iodp.sd.14.12.2012.
- Caballero, M.M., & Ortega-Guerrero, B., 1998. Lake levels since 40,000 ago at Chalco Lake, near Mexico City. *Quaternary Research*, 50, 90–106.
- Cadoux, A., Missenard, Y., Martínez-Serrano, R.G., & Guillou, H., 2011. *Trenchward Plio-Quaternary volcanism migration in the Trans-Mexican Volcanic Belt: the case of the Sierra Nevada range*. *Geological Magazine*, 148, 492–506.
- Campa-Uranga, M.F., 1978. *La evolución tectónica de Tierra Caliente, Guerrero*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, v. 39, no. 2, p. 52–54.
- Campos-Enríquez, J.O., Lermo-Samaniego, J.F., Antayhua-Vera, Y.T., Chavacán, M., & Ramón-Marquez, V.M., 2015. *The Aztlán Fault System: control on the emplacement of the Chichinautzin Range Volcanism, southern Mexico Basin, Mexico. Seismic and gravity characterization*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 67, 315-335.
- Carrillo, N., 1947. *Influencia de los pozos artesianos en el hundimiento de la Ciudad de México*. En Volumen Nabor Carrillo, Comisión Impulsora y Coordinadora de la Investigación Científica, Anuario 47, pp. 7-14, Sec. de Hacienda y Crédito Público, Ciudad de México, 1969.

- Cerca, M., Ferrari, L., López-Martínez, M., Martiny, B., & Iriondo, A., 2007. *Late Cretaceous shortening and early Tertiary shearing in the central Sierra Madre del Sur, southern Mexico: Insights into the evolution of the Caribbean–North America plate interaction*. *Tectonics*, 26, TC3007, doi:10.1029/2006TC001981.
- Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J. & Bowman, J.R., 1991. *On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 55, pp. 3403-3405.
- Cheng, S., 1992. *Reaction-path formulation of a simple dissolution model for radiocarbon dating groundwater*. *Radiocarbon* 34, pp. 646–653.
- Chiu, T.Z., Fairbanks, R.G., Cao, L., Mortlock, R.A., 2007. *Analysis of the atmospheric  $^{14}\text{C}$  record spanning the past 50,000 years derived from high-precision  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$  and  $^{14}\text{C}$  dates on fossil corals*. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Quaternary Sci. Rev.* 26, pp. 18-36.
- Clark, I.D., Fitz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers. New York. 328pp.
- Clark, I., 2015. *Groundwater geochemistry and isotopes*. Boca Raton, FL. CRC Press.
- Conrad, R., 2005. *Quantification of methanogenic pathways using stable carbon isotopic signatures: a review and a proposal*. *Organic Geochemistry* 36, pp. 739–752.
- Craig, H., 1954. *Carbon 13 in plants and the relationships between carbon 13 and carbon 14 variations in nature*. *J. Geol.* 62, 115–149.
- Coetsiers, M. & Walraevens, K., 2009. *A new correction model for  $^{14}\text{C}$  ages in aquifers with complex geochemistry – Application to the Neogene Aquifer, Belgium*. *Applied Geochemistry* 24, pp. 768–776.
- Cuéllar-Cárdenas, M.A., Nieto-Samaniego, A.F., Levresse, G., Alaniz-Álvarez, S.A., Solari, L., Ortega-Obregón, C., & López-Martínez, M., 2012. *Límites temporales en la deformación por acortamiento Laramide en el centro de México*. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29, 179.203.
- De Cserna, Z., Aranda-Gómez, J.J., & Mitre-Salazar, L.M., 1988. *Estructura geológica, gravimetría, sismicidad y relaciones neotectónicas regionales de la cuenca de México*. *Boletín del Instituto de Geología, UNAM, México* 104, 1-71.
- Díaz-Rodríguez, J.A., 2006. *Los Suelos Volcánico-Lacustres de la Ciudad de México*. *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*, Vol. 6, 44 pp.
- Dillon, P. 2005. *Future management of aquifer recharge*. *Hydrogeol. J.* 13, 313–316. doi:10.1007/s10040-004-0413-6.
- Dillon, P., Pavelic, P., Page, D., Beringen, H., Ward, J. 2009. *Managed aquifer recharge: an introduction*. *Waterlines Report Series*, No. 13. National Water Commission, Canberra.
- Domínguez- Mariani, E., 1996. *Geoquímica del agua salina del acuitardo lacustre y riesgo de contaminación al acuífero subyacente que abastece a la ciudad de México*. Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México.

Domínguez-Mariani, E., Vargas-Cabrera, C., Martínez-Mijangos, F., Gómez-Reyes, E. & Monroy-Hermosillo, O., 2015. *Determinación de los procesos hidrogeoquímicos participantes en la composición del agua de las fuentes de abastecimiento a pobladores de la delegación Iztapalapa, D.F., México*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Vol. 67, No.2, pp. 299-313.

Durazo, L.J., Farvolden, R.N., 1989. *The groundwater regime of the valley of Mexico from historical evidence and field observations*. J. Hydrol. 112, 171-190.

Edmunds, W.M., Carillo-Rivera, J.J., Cardona, A., 2002. *Geochemical evolution of groundwater beneath Mexico City*. Journal of Hydrology, Vol. 258, pp. 1-24.

Eichinger, L., 1983. *A contribution to the interpretation of <sup>14</sup>C groundwater ages considering the example of a partially confined sandstone aquifer*. Radiocarbon 25, pp. 347-356.

El-Kadi, A.I., Plummer, L.N., Aggarwal, P., 2010. *NETPATH-WIN: an interactive user version of the mass-balance model, NETPATH*. Ground Water 49 (4), 593-599.

Enciso-de la Vega, S., 1992. *Propuesta de nomenclatura estratigráfica para la cuenca de México*. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Revista 461 10, 26-36.

Escolero-Fuentes, Ó.A., Gutiérrez-Ojeda, C. & Mendoza-Cazares, E.Y., 2017. *Manejo de la recarga de acuíferos: un enfoque hacia Latinoamérica*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

Escolero, Ó.A., et al., 2018a. *Hidrogeología y vulnerabilidad del abastecimiento de agua*. En: La crisis del agua y la metropoli, alternativas para la zona metropolitana del valle de México, 249 pp. Editorial Siglo XXI, Ciudad de México.

Escolero-Fuentes, Ó.A., 2018b. *Sistemas regionales de flujo de agua subterránea en México*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), Jiutepec, Mor. 466 pp.

Evans, G.V., Otlet, R.L., Downing, A., Monkhouse, R.A., Rae, G., 1978. *Some problems in the interpretation of isotope measurements in United Kingdom aquifers*. Isotope Hydrology 1978. IAEA, Vienna, pp. 679-708.

Ferrari, L., López-Martínez, M., Aguirre-Díaz, G., & Carrasco-Núñez, G., 1999. *Space-time patterns of Cenozoic arc volcanism in central Mexico: From Sierra Madre Occidental to the Mexican Volcanic Belt*. Geology, 27, 303-306.

Fitz-Díaz, E., Lawton, T. F., Juárez-Arriaga, E., & Chávez-Cabello, G., 2017. *The Cretaceous-Paleogene Mexican orogen: Structure, basin development, magmatism and tectonics*. Earth Science Reviews, <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.03.002>.

Florez-Perez, J., 2019. *Tesis de Maestría en curso*. Tutor: Dr. Oscar A. Escolero Fuentes. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México.

Fontes, J.C., Garnier, J.M., 1979. *Determination of the initial activity of the total dissolved carbon. A review of existing models and a new approach*. Water Resour. Res. Vol. 12, pp. 399-413.

Fontes, J.C., 1992. Chemical and isotopic constrains on <sup>14</sup>C dating of groundwater. En *Radiocarbon after four decades: an interdisciplinary Perspective*. Springer.

- Fries, C., 1960. *Geología del Estado de Morelos y de partes adyacentes de México y Guerrero. Región central meridional de México*. Boletín del Instituto de Geología, UNAM, 60, 234 pp.
- Gale, I., 2005. *Strategies for Managed Aquifer Recharge (MAR) in semi-arid areas*. UNESCO IHP, Paris, France.
- García-Palomo, A., Macías, J.L., & Garduño, V.H., 2000. *Miocene to Recent structural evolution of Nevado de Toluca volcano region, Central México*. Tectonophysics, 318, 218-302.
- García-Palomo, A., Macías, J.L., Tolson, G., Valdez, G., & Mora, J.C., 2002. *Volcanic stratigraphy and geological evolution of the Apan región, east-central sector of the Trans-Mexica Volcanic Belt*. Geofísica Internacional, 41, 133-150.
- García-Palomo, A., Zamorano, J.J., López-Miguel, C., Galván-García, A., Carlos-Valerio, C., Ortega, R., & Macías, J.L., 2008. *El arreglo morfoestructural de la Sierra de las Cruces, México central*. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 25, 158-178.
- García-Palomo, A., Macías, J.L., Jiménez-Haro, A., Tolson, J.G., Mena, M., Sánchez-Núñez, J.M., Arce, J.L., Layer, P.W., Santoyo, M.A., & Lermo-Samaniego, J., 2018. *NW-SE Pliocene-Quaternary extensión in the Apan-Aocolco región, Eastern Trans-Mexican Volcanic Belt*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 349:240-255.
- Garduño-Monroy, V.H., Espinler, H.J., & Ceragioli, E., 1993. *Geological and structural study of the Chapala rift, state of Jalisco, Mexico*. Geofísica Internacinal, 32, 487-499.
- Geyh, M.A., 2000. *An overview of  $^{14}\text{C}$  analysis in the study of groundwater*. Radiocarbon Vol. 42, pp. 99-114.
- Godwin, H., 1962. *Half-life of Radiocarbon*. Nature Vol. 195, pp. 984.
- Gonfiantini, R., 1981. The  $\delta$ -notation and the mass-spectrometric measurement techniques. En *Stable Isotope Hydrology, Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*. IAEA, Vienna, pp. 356.
- Gonfiantini, R., Zuppi, G.M., 2003. *Carbon exchange rate of DIC in karst groundwater*. Chem. Geol. 197, pp. 319-336.
- González-Torres, E., Morán-Zenteno, D.J., Mori, L., Díaz-Bravo, B., Martiny, B.M., & Solé, J., 2013. *Geochronology and magmatic evolution of the Huautla volcanic field: last stages of the extinct Sierra Madre del Sur igneous province of southern Mexico*. International Geology Review, doi: 10.1080/00206814.2013.767504.
- Güilbaud, M.-N., Siebe, C., & Agustín-Flores, J., 2009. *Eruptive style of the young high-Mg basaltic-andesite Pelagatos scoria cone southeast of México City*. Bulletin of Volcanology, 71, 859-880.
- Han, L.F., Plummer, L.N., 2013. *Revision of Fontes & Garnier's model for the initial  $^{14}\text{C}$  content of dissolved inorganic carbon used in groundwater dating*. Chem. Geol. 351, pp. 105-114.
- Han, L.F., Plummer, L.N., Aggarwal, P., 2014. *The curved  $^{14}\text{C}$  vs.  $\delta^{13}\text{C}$  relationship in dissolved inorganic carbon: a useful tool for groundwater age- and geochemical interpretations*. Chem. Geol. 387, pp. 111-125.

- Han, L.F., Plummer, L.N., 2016. *A review of single-sample-based models and other approaches for radiocarbon dating of dissolved inorganic carbon in groundwater*. Earth-Science Reviews Vol. 152, pp. 119-142. Elsevier.
- Hem, J.D., 1989. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. 3ed, U.S Geological Survey, Water Supply Paper 2254.
- Hernández-Romano, U., 1995. *Evolución sedimentológica de la secuencia cretácica en el área de Huitziltepec, Estado de Guerrero*. Unpublished BSc Thesis, Facultad de Ingeniería, UNAM, 147 pp.
- Herrera, I., Yates, R., Hennart, J.P., 1982. *Estudio del hundimiento y balance de los acuíferos subterráneos de la Ciudad de México*. Elaborado para el Dpto. del D.F., IIMAS, UNAM.
- Herrera, I., Medina, R., Carrillo, J., Vazquez, E., 1994. *Diagnóstico del estado presente de las aguas subterráneas de la Ciudad de México y determinación de sus condiciones futuras*. DDF-DGCOH Contrato No. 3-33-1-0689, UNAM, Instituto de Geofísica.
- Hiriart, F., & Marsal, R.J., 1969. *La subsidencia de la Ciudad de México*. En Volumen Nabor Carrillo, Comisión Impulsora y Coordinadora de la Investigación Científica, Anuario 47, pp. 109-147, Sec. de Hacienda y Crédito Público, Ciudad de México, 1969.
- IAEA, 2007. *Introduction to Water Sampling and Analysis for Isotope Hydrology*. IAEA, Vienna.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), 2019. Iztapalapa, Ciudad de México, México en cifras, disponible en <<https://www.inegi.org.mx/app/areasgeograficas>>, consultado 02 de mayo de 2019.
- Jaimes-Viera, M.C., Martin Del Pozzo, A.L., Layer, P.W., Benowitz, J.A., & Nieto-Torres, A., 2018. *Timing the evolution of a monogenetic volcanic field: Sierra Chichinautzin, Central Mexico*. Journal of Volcanology and Geothermal Research.
- Kalin, R.M., 2000. Radiocarbon Dating of Groundwater Systems. En *Environmental Tracers In Subsurface Hydrology*. New York, Springer Science+Business Media, LLC. pp. 111-145.
- Karlen, I., Olsson, I.U., Kallberg, P. & Kilicci, S., 1966. *Absolute determination of the activity of two C14 dating standards*. Arkiv. Geofysik, Vol. 6, pp. 465-71.
- Lenhardt, N., Böhnel, H., Wemmer, K., Torres-Alvarado, I.S., Hornung, J., & Hinderer, M., 2010. Petrology, magnetostratigraphy and geochronology of the Miocene volcanoclastic Tepoztán Formation: implications for the initiation of the Transmexican Volcanic Belt (Central Mexico). *Bulletin of Volcanology*, 72, 817-832.
- Libby, W.F., Anderson, E.C., Arnold, J.R. 1949. *Age Determination by Radiocarbon Content: World-Wide Assay of Natural Radiocarbon*. Science, Vol. 109, pp. 227-228.
- Lozano-Barraza, L., 1968. *Geología de la Sierra de Guadalupe: México, D.F.*, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura (ESIA), Tesis de Licenciatura, 43 pp.
- Lozano-García, M.S., 1989. *Palinología y paleoambientes pleistocénicos de la Cuenca de México*. Geofísica Internacional, 28, 335-362.



Lozano-García S., Brown E.T., Ortega B., Caballero M., Werne J., Fawcett P.J., Schwalb A., (...), & Vergara-Huerta F., 2017. *Perforación profunda en el lago de Chalco: Reporte técnico*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 69, 299-311.

Lozano-García, M.S., & Ortega-Guerrero, B., 1998. *Late Quaternary environmental changes of the central part of the Basin of Mexico. Correlation between Texcoco and Chalco basins*. Review of Palaeobotany and Palynology, 99, 77–93.

Macías, J.L., Arce, J.L., García-Tenorio, F., Layer, P.W., Rueda, H., Reyes-Agustin, G., López-Pizaña, F., & Avellán, D., 2012. Geology and geochronology of Tlaloc, Telapón, Iztaccíhuatl, and Popocatepetl volcanoes, Sierra Nevada, central Mexico. In: Aranda-Gómez, J.J., Tolson, G., Molina-Garza, R.S. (Eds.), *The Southern Cordillera and Beyond: Geological Society of America Field Guide 25*, pp.163–193.

Márquez, A., Verma, S.P., Anguita, F., Oyarzun, R., & Brandle, J.L., 1999. Tectonics and volcanism of Sierra de Chichinautzin: extension at the front of the Central Trans-Mexican Volcanic belt. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 93, 125-150.

Marsal, R.J. & Mazari, 2017. *El subsuelo de la Ciudad de México. Con una revisión de los avances en el conocimiento del subsuelo de la Ciudad de México (1959-2061)*. Instituto de Ingeniería UNAM, I y II Tomos.

Martin Del Pozzo, A.L., 1982. *Monogenetic volcanism in Sierra Chichinautzin, Mexico*. *Bulletin of Volcanology*, 45, 9-24.

Mazor E., 2003. *Geochemical and Isotopic Groundwater Hydrology*, 3ed. New York, U.S. Marcel Dekker, Inc.

Mejia, V., Böhnel, H., Opdyke, N.D., Ortega-Rivera, M.A., Lee, J.K.W., & Aranda-Gómez, J.J., 2005. *Paleosecular variation and time-averaged field recorded in late Pliocene-Holocene lava flows from Mexico*. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 6, 1-19.

Meriggi, L., Macias, J.L., Tommasini, S., Capra, L., & Conticelli, S., 2008. *Heterogeneous magmas of the Quaternary Sierra Chichinautzin volcanic field (central Mexico): the role of an amphibole-bearing mantle and magmatic evolution processes*. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25, 197-2016.

Miffilin, M.D., 1968. *Delineation of ground-water flow systems in Nevada*. Technical report series H-W, Hydrology and water resources, Publication No 4. Center for water resources research, Desert research institute & University of Nevada System. Reno, Nevada.

Mook, W.G., Bommerson, J.C. & Staverman, W.H., 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 22, pp. 169-176.

Mook, W.G., 1976. *The dissolution-exchange model for dating groundwater with <sup>14</sup>C*. Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology. IAEA, Vienna, pp. 213–225.

Mook, W.G., 1986. *<sup>13</sup>C in atmospheric CO<sub>2</sub>*. *Netherlands Journal of Sea Research*, Vol. 20 (2/3), pp. 211-223.

- Mook, W.G., 1992. Prefacio de la sección "Hydrology". En *Radiocarbon after four decades: an interdisciplinary Perspective*. Springer.
- Mook, W.G., van der Plicht, J., 1999. *Reporting <sup>14</sup>C Activities and Concentrations*. Radiocarbon, Vol. 41, pp. 227-239.
- Mook, W.G., 2001. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications Vol. 1*. IAEA, Vienna.
- Mooser, F., Molina, C., 1993. *Nuevo modelo hidrogeológico para la cuenca de México*. BOLETÍN, centro de investigación sísmica de la fundación Javier Barros Sierra. Vol. 3.
- Mora-Alvarez, G., Caballero, C., Urrutia-Fucugauchi, J., & Uchiumi, S., 1991. Southward migration of volcanic activity in the Sierra de las Cruces, Basin of Mexico. A preliminar K-Ar dating and paleomagnetic study. *Geofisica Internacional*, 30, 61-70.
- Morales-Casique, E., Escolero, O.A., & Arce, J.L., 2014. Resultados del pozo San Lorenzo Tezonco y sus implicaciones en el entendimiento de la hidrogeología regional de la Cuenca de México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 31, 64-75.
- Morán-Zenteno, D.J., Alba-Aldave, L.A., Solé, J., & Iriondo, A., 2004. A major resurgent caldera in southern Mexico: The source of the late Eocene Tilzapotla ignimbrite. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 136, 97–119. doi: 10.1016/j.jvolgeores.2004.04.002.
- Nixon, G.T., 1989. The geology of Iztaccíhuatl volcano and adjacent areas of the Sierra Nevada and Valley of Mexico. Geological Society of America Special Paper 219, 58 pp.
- Norini, G., Gropelli, G., Lagmay, A.M.F., & Capra, L., 2006. Recent left-oblique slip faulting in central Trans-Mexican Volcanic Belt: Seismic hazard and geodynamic implications. *Tectonics*, 25, TC4012, DOI: 10.1029/2005TC001877.
- Olea-Olea, S., 2019. *Tesis de Doctorado en curso*. Tutor: Dr. Oscar A. Escolero Fuentes. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ortega, G.A., Farvolden, R.N., 1989. Computer analysis of regional groundwater flow and boundary conditions in the Basin of Mexico. *Journal of Hydrology*, Vol. 110, pp. 271-294.
- Ortega, G.A., Cherry, J.A., Rudolph, D.L., 1993. Large-scale aquitard consolidation near Mexico City. *Ground Water*, Vol. 31, pp. 708-718.
- Ortega-Guerrero, M.A., Rudolph, D.L., Cherry, J.A., 1999. *Analysis of long-term land subsidence near Mexico City. Field Investigations and predictive model*. *Water Resources Research* Vol.35 No.11, pp. 3327-3341.
- Ortega-Gutiérrez, F., 1980. Rocas volcánicas del Maestrichtiano en el área de San Juan Tetelcingo, Estado de Guerrero. Libro-Guía, Excursión Geol., vol. III. Reunión Nacional Geotectónica-Geotermia, México, pp. 34–38.
- Osete, M.L., Ruíz-Martínez, V.C., Caballero, M.C., Galindo, C., Urrutia-Fucugauchi, J., & Tarling, H.D., 2000. Southward migration of continental volcanic activity in the Sierra de Las Cruces, Mexico: Paleomagnetic and radiometric evidence. *Tectonophysics*, 318, 201-215.

Pardo, M., & Suárez, G., 1995. Shape of the subducted Rivera and Cocos plates in southern Mexico: seismic and tectonic implications. *Journal of Geophysical Research*, 100, 12,357-12,373.

Pearson, F.J., 1965. *Use of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Ratios to Correct Radiocarbon Ages of Materials Initially Diluted by Limestone*. In the Proceeding of the 6th International Conference on Radiocarbon and Tritium Dating, Pullman, Washington DC, June 1965, pp 357–366.

Pearson, F.J., Hanshaw, B.B., 1970. *Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating*. *Isotope Hydrology 1970*. IAEA, Vienna, pp. 271–286.

Pérez-Cruz, G.A., 1988. Estudio sismológico de reflexión del subsuelo de la Ciudad de México: México D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Master Thesis, 83 pp.

PEMEX (Petróleos Mexicanos), 1987. Informe geológico de los pozos Mixhuca-1, Tulyehualco-1, Copilco-1 y Roma (Internal Report).

Plummer, N.L. & Busenberg, E., 1982. *The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$* . En *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 46, pp. 1011-1040.

Plummer, N.L. & Glynn, P.D., 2013. Radiocarbon Dating In Groundwater Systems. En *Isotope Methods for Dating Old Groundwater*. IAEA, Vienna, pp. 336.

Polach, H.A., 1992. Four decades of progress in  $^{14}\text{C}$  dating by liquid scintillation counting and spectrometry. En *Radiocarbon after four decades: an interdisciplinary Perspective*. Springer.

QGIS Development Team, 2019. *QGIS Geographic Information System*. Open Source Geospatial Foundation. URL <http://qgis.org>

Reimer, P.J., et al., 2013. *INTCAL13 and MARINE13 Radiocarbon age calibration curves 0-50,000 years cal BP*. *Radiocarbon*, Vol. 55, pp. 1869-1887.

Rueda, H., Macías, J.L., Arce, J.L., Gardner, J.E., & Layer, P.W., 2013. The ~ 31 ka rhyolitic Plinian to sub-Plinian eruption of Tlaloc Volcano, Sierra Nevada, central Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 252 pp., 73-91.

Salem, O., Visser, J.H., Dray, M., Gonfiantini, R., 1980. *Groundwater flow patterns in the western Lybian Arab Jamahiriya*. En: *Arid-Zone Hydrology: Investigations with Isotope Techniques 1980*. IAEA, Vienna, pp. 165–179.

Saliege, J.F. & Fontes, J.C., 1984. *Essai de détermination expérimentale du fractionnement des isotopes  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$  du carbone au cours de processus naturels*. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, Vol. 35, pp. 55-62

Servicio Meteorológico Nacional (SMN), 2019. Estación 15050-Los Reyes, Iztapalapa, Ciudad de México, Información Estadística Climatológica, disponible en <<https://smn.cna.gob.mx/es/climatologia/informacion-climatologica/informacion-estadistica-climatologica>>, consultado 08 de junio de 2019.

SHCP (Secretaría de Hacienda y Crédito Público), 1969. Proyecto Texcoco-Memoria de los trabajos realizados y conclusiones. Mexico, D.F., Nacional Financiera, S.A., 215 pp.

Schlaepfer, C.J., 1968. Hoja México 14Q-h(5), con Resumen de la geología de la hoja de México, Distrito Federal y Estados de México y Morelos, UNAM, Instituto de Geología, Carta Geológica de México, Serie de 1:100000, mapa con texto al reverso.

Siebe, C., Abrams, M., & Macías, J.L., 1995. Derrumbes gigantes, depósitos de avalancha de escombros y edad del actual cono del Volcán Popocatepetl. Comité Científico Asesor UNAM-CENAPRED: Volcán Popocatepetl, estudios realizados durante la crisis de 1994–1995, Edición Especial Secretaría de Gobernación, México, pp. 195–220.

Siebe, C., 2000. Age and archaeological implications of Xitle volcano, southwestern Basin of Mexico City. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 104, 45-64.

Siebe, C., Rodríguez-Lara, V., Schaaf, P., & Abrams, M., 2004a. Radiocarbon ages of Holocene Pelado, Guespalapa, and Chichinautzin scoria cones, south of Mexico City: implications for archaeology and future hazards. *Bulletin of Volcanology*, 66, 203-225.

Siebe, C., Arana-Salinas, L., & Abrams, M., 2005. Geology and radiocarbon ages of Tláloc, Tlacotenco, Cuauhtzin, Hijo del Cuauhtzin, Teuhtli, and Ocusacayo monogenetic volcanoes in the central part of the Sierra Chichinautzin, México. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 141, 225-243.

Siebe, C., & Macías, J.L., 2006. Volcanic hazards in the Mexico City metropolitan area from eruptions at Popocatepetl, Nevado de Toluca, and Jocotitlán stratovolcanoes and monogenetic scoria cones in the Sierra Chichinautzin Volcanic Field: Field Guide, Penrose Conference, Neogene-Quaternary Continental Margin Volcanism, January 2004, State of Puebla, México: Boulder, Colorado, Geological Society of America, 77p. doi: 10.1130/2004.VHITMC.PFG.

Siebe, C., Salinas, S., Arana-Salinas, L., Macías, J.L., Gardner, J., & Bonasia, R., 2017. The ~23,500 yr 14 C BP White Pumice Plinian eruption and associated debris avalanche and Tochmilco lava flow of Popocatepetl volcano, México. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 333, 66-95.

Stuyfzand, P.J., 1986. *A new hydrochemical classification of watertypes: principles and application to the coastal dunes aquifer system of the Netherlands*. In: 9th Salt Water Intrusion Meeting, Delft, 1986. Proc., 641–655.

Suter, C.M., Quintero, O., & Johnson, A.C., 1992. Active-faults and state of stress in the central part of Trans-Mexican Volcanic Belt, Mexico 1: the Venta de Bravo Fault. *Geophysical Research Letter*, 97, 11983–11993.

Tamers, M.A., 1967. *Surface water infiltration and groundwater movement in arid zones of Venezuela*. Isotopes in Hydrology 1967. IAEA, Vienna, pp. 339–351.

Tarback, E.J., Lutgens, F.K, Tasa, D., 2012. *Earth Science*. 13th Edition, Prentice Hall, New York. 769 pp.

Thode, H.G., Shima, M., Rees, C.E. & Krishnamurty, K.V., 1965. *Carbon-13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, carbonate, and metal ions*. *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 43, pp. 582-595.

- Toth, J., 1998. Groundwater as a geological agent: An overview of the causes, processes and manifestations. *Hydrogeol. J.* Vol.2, pp. 1-14.
- Vázquez-Sánchez, E. & Jaimes-Palomera, R., 1989. *Geología de la Cuenca de México*. *Geofís. Int.* 28. pp 133-190.
- Vázquez-Sánchez, E., 1995. Hidrogeología del acuífero de la Ciudad de México. MSc Thesis in Groundwater, UACPyP, Posgrado en Geofísica, Instituto de Geofísica, UNAM. Septiembre 18.
- Vásquez-Serrano, A., Camacho.Rangel, R., Arce-Saldaña, J.L. & Morales-Casique E., 2019. *Análisis de fracturas geológicas en el pozo Agrícola Oriental 2C, Ciudad de México y su relación con fallas mayores*. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, Vol. 36, No 1, pp. 38-53.
- Vergara Huerta, F., 2015. Modelo de velocidad sísmica en la subcuenca de Chalco, Edo. De México, mediante análisis de cocientes H/V de vibraciones ambientales. Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Master Thesis, 96 pp.
- Vogel, J.C., Ehalt, D., 1963. *The use of carbon isotopes in groundwater studies*. *Radioisotopes in Hydrology 1963*. IAEA, Vienna, pp. 383–395.
- Vogel, J.C., 1967. *Investigation of groundwater flow with radiocarbon*. *Isotopes in Hydrology, 1967*. IAEA, Vienna, pp. 355–368.
- Vogel, J.C., 1970a. *Carbon-14 dating of groundwater*. *Isotope Hydrology, 1970*. IAEA, Vienna, pp. 225–239.
- Vogel, J.C., Grootes, P.M. and Mook, W.G., 1970b. Isotope fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Z. Phys.*, Vol. 230, pp. 255-258.
- Vogel, J.C., 1993. *Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis*. En: J.R. Ehleringer, A.E. Hall and G.D. Farquhar (Eds.) *Stable Isotopes and Plant Carbon - Water Relations*, Academic Press, San Diego, CA. pp. 29-38.
- Walker, M.J.C., 2005. *Quaternary Dating Methods*. England, John Wiley & Sons.
- White, W.M., 2015. *Isotope Geochemistry*. Wiley, U.K.
- Wigley, T.M.L., 1975. *Carbon 14 dating of groundwater from closed and open systems*. *Water Resour. Res.* 11, 324–328
- Wigley, T.M.L., 1976. *Effect of mineral precipitation on isotopic composition and <sup>14</sup>C dating of groundwater*. *Nature* 263, pp. 219–221.
- Whiticar, M.J., Faber, E., Schoell, M., 1986. *Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs acetate fermentation – isotope evidence*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 693–709
- Wood, C., Cook, P.G., Harrington, G.A., Meredith, K., Kipfer, R., 2014. *Factors affecting carbon-14 activity of unsaturated zone CO<sub>2</sub> and implications for groundwater dating*. *J. Hydrol.* 519, 465–475.