



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Alteraciones ambientales producidas por la presencia de hidrocarburos mediante análisis de fraccionamiento isotópico ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) en un acuífero en el Valle Medio del Magdalena**

**Yaritza Fernanda Fortaleché Rodríguez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Geociencias  
Bogotá, Colombia

2022



# Alteraciones ambientales producidas por la presencia de hidrocarburos mediante análisis de fraccionamiento isotópico ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) en un acuífero en el Valle Medio del Magdalena

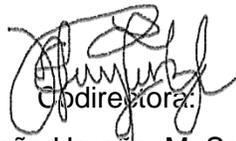
**Yaritza Fernanda Fortaleché Rodríguez**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Geología**



Director:

Ariel Oswaldo Cadena Sánchez, M. Sc., Ph.D.



Codirectora:

Mary Luz Peña Uruña, M. Sc., Ph.D. (C)

Línea de Investigación:

Hidrogeoquímica

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Geociencias  
Bogotá, Colombia

2022



*Si hay magia en este planeta, está contenida  
en una gota de agua.*

*Loran Eisely*



## **Agradecimientos**

A mis padres y a mi hermano por su apoyo incondicional, dándome siempre ese impulso y amor para seguir adelante.

A mi director de tesis, el profesor Ariel Cadena, quien me brindó soporte en los distintos cambios que tuvo mi tesis, apoyando siempre mis preferencias y dándole estructura y guía a mis ideas.

A Mary Luz Peña, mi codirectora, porque gracias a ella conocí y creció mi pasión cada día más con el mundo de la isotopía aplicada en contextos geológicos.

A la Universidad Nacional de Colombia, por haberme permitido realizar y culminar los estudios de maestría en Ciencias - Geología, los cuales se encuentran en el Marco del proyecto de Investigación MEGIA, "Modelo multiescala de gestión integral del agua con análisis de incertidumbre de la información para la realización de la evaluación ambiental estratégica (EAE) del subsector de hidrocarburos en el Valle Medio del Magdalena" contrato 157-2018 suscrito con MinCiencias, antes Colciencias y financiado por la Agencia Nacional de Hidrocarburos ANH".



## Resumen

### **Alteraciones ambientales producidas por la presencia de hidrocarburos mediante análisis de fraccionamiento isotópico ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) en un acuífero en el Valle Medio del Magdalena**

Los estudios de fraccionamiento isotópico ( $\delta^{13}\text{C}$ ) permitieron identificar el comportamiento y las tendencias del carbono inorgánico disuelto (DIC) en el agua subterránea de la zona norte de la cuenca Valle Medio del Magdalena, confirmando así, que se pueden diferenciar las fuentes que aportan DIC. Al complementar el análisis con valores  $^{14}\text{C}$  se discriminó la evolución del DIC en sistemas abiertos y hacia sistemas cerrados. Sin embargo, por la heterogeneidad de la zona es importante hacer caracterizaciones locales y dadas las mezclas de agua que se produce por la complejidad del sistema de acuíferos, tanto superficial como subterráneo se destacan las principales, pero no únicas, fuentes DIC. Resaltando los aportes del suelo en la zona norte del área de estudio, fuentes de hidrocarburos en el pozo Santos 6 y el pozo M603, disolución de minerales carbonatos para el pozo ABA 4 al oriente de la región, aportes de la atmósfera para el pozo W216. Así mismo, dados los variados resultados, no se puede confirmar que dicha zona esté sufriendo una alteración, a nivel subterráneo, por contaminación con hidrocarburos, lo cual no niega la presencia de estos, sino que avala la respuesta natural que da el agua subterránea a dichos componentes xenobióticos.

**Palabras clave:** Isótopos estables,  $^{13}\text{C}$ , DIC, fraccionamiento isotópico, acuífero, Hidrocarburos petrogénicos.



## Abstract

### **Environmental alterations produced by the presence of hydrocarbons by isotopic fractionation ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) analysis in an aquifer in the Middle Magdalena Valley.**

Isotopic fractionation analysis ( $\delta^{13}\text{C}$ ) allowed to identify behavior and trends of dissolved inorganic carbon (DIC) in groundwater in the northern zone of the Middle Magdalena Valley basin, thus confirming that the sources of DIC can be differentiated. By complementing the analysis with  $^{14}\text{C}$  values, it was possible to differentiate the evolution of DIC in open systems and towards closed systems. However, due to the heterogeneity of the area, local characterizations must be made and due to the interesting water mixtures produced by the complexity of the aquifer system, both surface and subway, the main, but not the only, sources of DIC can be highlighted. Highlighting the contributions from the soil in the northern part of the study area, hydrocarbon sources in the Santos 6 well and the M603 well, dissolution of carbonate minerals for the ABA 4 well to the east of the region, and contributions from the atmosphere for the W216 well. Thus, and given the varied results, it cannot be confirmed that this area is suffering an alteration, at the subway level, due to hydrocarbon contamination, which does not deny the presence of hydrocarbons, but rather confirms the good natural response of the groundwater to these xenobiotic components.

**Keywords:** Stable isotopes, carbon 13, DIC, isotopic fractionation, aquifer, petrogenic hydrocarbon



# Contenido

	Pág.
<b>Resumen.....</b>	<b>IX</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>XI</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Marco Teórico.....</b>	<b>1-3</b>
1.1 Agua subterránea.....	1-3
1.1.1 Características hidráulicas e hidrogeológicas .....	1-5
1.1.2 Características hidrogeoquímicas.....	1-6
1.1.3 Actividades antropogénicas y contaminación.....	1-7
1.2 Isótopos estables .....	1-8
1.2.1 Fraccionamiento isotópico y su interpretación .....	1-9
1.2.2 El ciclo de carbono y sus especies isotópicas.....	1-12
1.2.3 Isótopos estables en agua subterránea. ....	1-20
<b>2. Zona de estudio.....</b>	<b>2-23</b>
2.1 Contexto geológico.....	2-23
2.1.1 Estratigrafía .....	2-25
2.1.2 Geología estructural .....	2-31
2.1.3 Tectónica .....	2-33
2.2 Contexto hidrogeológico.....	2-35
2.2.1 Contexto hidrológico .....	2-35
2.2.2 Contexto hidrogeológico .....	2-37
2.3 Contexto ambiental .....	2-41
2.3.1 Explotación petrolera .....	2-43
2.3.2 Sector Agrícola .....	2-44
2.3.3 Uso del agua .....	2-46
2.4 Contexto hidroquímico .....	2-47
2.4.1 Caracterización fisicoquímica en campo .....	2-47
2.4.2 Calidad del agua subterránea.....	2-49
2.4.3 Hidrogeoquímica.....	2-51
2.4.4 Isótopos.....	2-55
2.4.5 Contexto hidrodinámico .....	2-56
<b>3. Materiales y métodos.....</b>	<b>3-59</b>

3.1	Materiales .....	3-59
3.1.1	Muestreo y análisis experimental .....	3-59
3.1.2	Análisis experimental.....	3-64
3.2	Métodos de análisis de datos.....	3-67
3.2.1	Análisis primario de datos .....	3-68
3.2.2	Análisis por método gráfico .....	3-70
3.2.3	Cálculo de valores de $\delta^{13}\text{C}$ esperados como resultados de reacciones inorgánicas .....	3-74
3.2.4	Valores esperados para $\delta^{13}\text{C}$ como resultado de procesos biológicos y oxidación de hidrocarburos .....	3-77
<b>4.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>4-79</b>
4.1	Análisis de resultados .....	4-84
4.1.1	Análisis primario de datos .....	4-84
4.1.2	Análisis por método gráfico .....	4-104
4.1.3	Estimación de $\delta^{13}\text{C}$ teóricos como resultados de reacciones inorgánicas.....	4-115
4.1.4	Análisis de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y su relación con procesos biológicos y oxidación química de especies orgánicas .....	4-117
4.2	Discusión .....	4-123
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>5-127</b>
5.1	Conclusiones .....	5-127
5.2	Recomendaciones .....	5-128
	<b>Bibliografía.....</b>	<b>5-131</b>
	Anexo A. Localización geográfica y descripción de los puntos muestreados.....	141
	Anexo B. Análisis fisicoquímicos e isotópicos del agua del Valle Medio del Magdalena.....	149

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1.</b> Diagrama Conceptual de los principales tipos de acuíferos y su relación con la superficie potenciométrica. Adaptado de (Maliva, 2016).....	1-4
<b>Figura 1-2.</b> Efectos de fraccionamiento durante la evaporación de un cuerpo de agua abierto. Adaptado de (Benettin et al., 2018). .....	1-11
<b>Figura 1-3.</b> Distribución de especies DIC de acuerdo con el pH. Énfasis en el pH promedio en aguas naturales (franja azul). Modificado de (Clark, 2015) .....	1-13
<b>Figura 1-4.</b> Variación en la composición isotópica de diferentes tipos de compuestos con carbono. Modificado de (Paul Philp, 2014) .....	1-15
<b>Figura 2-1.</b> Mapa de localización de áreas de interés del proyecto MEGIA. Tomado de (Romero et al., 2018).....	2-24
<b>Figura 2-2.</b> Mapa geológico con unidades de interés del proyecto MEGIA. Tomado de (Angel-Martínez et al., 2020) .....	2-27
<b>Figura 2-3.</b> Modelo esquemático de la evolución geológica del VMM. Adaptado de (Sarmiento, 2011).....	2-34
<b>Figura 2-4.</b> Ubicación de las Estaciones Limnimétricas en el AIH del Proyecto MEGIA. Tomado de (Angel-Martínez et al., 2020) .....	2-35
<b>Figura 2-5.</b> Caudal de Excedencia del Río Magdalena a la Altura de la Estación Hidrológica Regidor en el AIH del Proyecto MEGIA. Tomado de (Angel-Martínez et al., 2020).....	2-36
<b>Figura 2-6.</b> Mapa hidrogeológico del AE MEGIA. Tomado de (Angel-Martínez et al., 2020).....	2-40
<b>Figura 2-7.</b> Mapa de la industria en el Magdalena Medio. Tomado de (PNUD, 2014). .....	2-42
<b>Figura 2-8.</b> Estadísticas al año 2019 de área cosechada por cultivo en Santander (Minagricultura, 2019).....	2-44
<b>Figura 2-9.</b> Estadísticas al año 2019 de área cosechada por cultivo en el Cesar - (Minagricultura, 2019).....	2-45
<b>Figura 2-10.</b> Comparación de composicional a partir de los diagramas de Stiff para la época de lluvias y la de estiaje. Adaptada de (Grupo de Investigación HYDS, 2021b) .....	2-57
<b>Figura 2-11.</b> Diagrama de bloque de la Hidrogeoquímica del Valle Medio del Magdalena. Tomado de (Grupo de Investigación HYDS, 2021b) .....	2-58
<b>Figura 3-1.</b> Puntos muestreos para isotopía y caracterización fisicoquímica. ....	3-61
<b>Figura 3-2.</b> Escala espacial de monitoreo de fuentes de aguas subterráneas .....	3-69
<b>Figura 3-3.</b> Gráficos base para la interpretación de la variación de [DIC], $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ y $^{14}\text{C}$ carbono. Tomado de (Liang Feng Han et al., 2012). .....	3-72

<b>Figura 4-1.</b> Localización de pozos muestreados para análisis isotópico al norte de Aguachica.....	4-79
<b>Figura 4-2.</b> Localización de pozos muestreados para análisis isotópico al sur de Aguachica.....	4-80
<b>Figura 4-3.</b> Localización de pozos muestreados para análisis isotópico al norte del Río Lebrija.....	4-81
<b>Figura 4-4.</b> Localización de pozos para análisis isotópicos en Entre Ríos.....	4-82
<b>Figura 4-5.</b> Localización de pozos al sur del Río Sogamoso.....	4-83
<b>Figura 4-6.</b> Localización de pozos al margen occidental del Río Magdalena.....	4-84
<b>Figura 4-7.</b> $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vs $1/[\text{DIC}]$ .....	4-86
<b>Figura 4-8.</b> $\Delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ vs $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .....	4-90
<b>Figura 4-9.</b> $^{14}\text{C}$ vs $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , en función de la profundidad (diámetro de círculos) y concentración molar - $[\text{DIC}]$ (color). Agrupación pozos cercanos geográficamente, diferente comportamiento (circunferencias rojas), similitud en una o ambas características (óvalos naranjas).....	4-93
<b>Figura 4-10.</b> Comportamiento isotópico ( $\delta\text{D}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ) del agua en la zona de estudio. La línea gris es la línea meteórica global (MWL) y la línea negra es la línea meteórica local (LWML).....	4-96
<b>Figura 4-11.</b> Comportamiento isotópico ( $\delta\text{D}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ) del agua en función de la zona y tipo de punto muestreado, los círculos rojos resaltan los fraccionamientos de las aguas lluvias.....	4-98
<b>Figura 4-12.</b> Comportamiento de $\delta\text{D}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en los puntos de muestreo donde se analizaron $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ y en las muestras de lluvia (etiquetas con el nombre de la ciudad correspondiente).....	4-100
<b>Figura 4-13.</b> Relación isotópica de estroncio ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) vs $[\text{Sr}]$ (mmol/L) para pozos abastecedores.....	4-102
<b>Figura 4-14.</b> Relación entre bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) en muestras de agua de pozo.....	4-102
<b>Figura 4-15.</b> Relación entre sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) en muestras de agua de pozo.....	4-103
<b>Figura 4-16.</b> $\delta^{13}\text{C}$ vs $1/[\text{DIC}]$ , métodos por análisis gráfico en cercanías de Aguachica...4-106	
<b>Figura 4-17.</b> $^{14}\text{C}$ vs $^{13}\text{C}$ (izq) y $^{14}\text{C}$ vs $1/[\text{DIC}]$ (der), comparación y análisis por método gráfico para cercanías de Aguachica.....	4-108
<b>Figura 4-18.</b> $^{13}\text{C}$ vs $1/[\text{DIC}]$ , método de análisis gráfico para zonas con cultivos de plantas $\text{C}_3$ .....	4-109
<b>Figura 4-19.</b> análisis por método gráfico de $^{14}\text{C}$ (pMC) vs $1/[\text{DIC}]$ en las zonas donde predomina el cultivo de plantas $\text{C}_3$ .....	4-110
<b>Figura 4-20.</b> análisis por método gráfico de $^{14}\text{C}$ (pMC) vs $\delta^{13}\text{C}$ en las zonas donde predomina el cultivo de plantas $\text{C}_3$ .....	4-111

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 2-1.</b> Características fisicoquímicas predominantes en la zona de acuerdo con la información secundaria (MEGIA, 2020).....	2-51
<b>Tabla 2-2.</b> Agrupación Campaña I según características fisicoquímicas principales (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).....	2-52
<b>Tabla 2-3.</b> Agrupación Campaña II según características fisicoquímicas principales (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).....	2-54
<b>Tabla 3-1.</b> Muestras analizadas en la zona de estudio.....	3-59
<b>Tabla 3-2.</b> Métodos estandarizados (Bair et al., 2017; LIA, 2020).....	3-64
<b>Tabla 3-3.</b> Parámetros de conversión de unidades de analitos.....	3-67
<b>Tabla 3-4.</b> Relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ esperada dependiendo la fuente (Clark, 2015; Wu et al., 2020).....	3-70
<b>Tabla 3-5.</b> Algunas tendencias probables de comportamiento de DIC de acuerdo con la ubicación en las regiones de las gráficas (I, II y III) y tendencias de [DIC], $^{13}\text{C}$ y $^{14}\text{C}$ . Adaptado de (Liang Feng Han et al., 2012).....	3-73
<b>Tabla 3-6.</b> Valores promedios de $\delta^{13}\text{C}$ usados para cálculos.....	3-76
<b>Tabla 4-1.</b> Valores de fraccionamiento de $^{13}\text{C}$ y contenido de $^{14}\text{C}$ usados en el análisis por método gráfico.....	4-104
<b>Tabla 4-2.</b> Análisis obtenido por el método gráfico para zonas donde predominan cultivos de plantas $\text{C}_3$ .....	4-112
<b>Tabla 4-3.</b> comparación de valores calculados y reales para los pozos que presentan mayor similitud, suponiendo aportes de $\text{CO}_2(\text{suelo})$ .....	4-117
<b>Tabla 4-4.</b> Valores $\delta^{13}\text{C}$ y $^{14}\text{C}$ utilizados para análisis relacionados con especies orgánicas en los pozos al Norte de Aguachica.....	4-119
<b>Tabla 4-5.</b> Valores $\delta^{13}\text{C}$ y $^{14}\text{C}$ utilizados para análisis relacionados con especies orgánicas en los pozos al sur de Aguachica.....	4-119
<b>Tabla 4-6.</b> Valores $\delta^{13}\text{C}$ y $^{14}\text{C}$ utilizados para análisis relacionados con especies orgánicas en los pozos al norte del Río Lebrija.....	4-120
<b>Tabla 4-7.</b> Valores $\delta^{13}\text{C}$ y $^{14}\text{C}$ utilizados para análisis relacionados con especies orgánicas en los pozos en Entre ríos.....	4-121
<b>Tabla 4-8.</b> Valores $\delta^{13}\text{C}$ y $^{14}\text{C}$ utilizados para análisis relacionados con especies orgánicas en los pozos al sur del Río Sogamoso.....	4-122

**Tabla 4-9.** Valores  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  utilizados para análisis relacionados con especies orgánicas en los pozos al Occidente del Río Magdalena .....4-122

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Abreviaturas

Símbolo	Término
[...]	Concentración molar
ABA	Pozo Abastecedor de Industria Petrolera
AE	<i>Área Estratégica</i>
Bci	Basamento Complejo Ígneo-Volcánico
Bm	Basamento Metamórfico
Bs	Basamento Sedimentario
BTEX	Benceno, Tolueno, Etileno y Xileno
C <sub>3</sub>	Ciclo de Calvin
C <sub>4</sub>	Ciclo de Hatch-Slack
CAI	Índice de Intercambio Catiónico
DIC	Carbono Inorgánico Disuelto
TOC	Carbono Orgánico Total
DOC	Carbono Orgánico Disuelto
E	Oriente
EAE	Evaluación Ambiental Estratégica
Egc	Grupo Chorro
EW	Oriente-Occidente
Fca	Cauce Aluvial
HAP	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
IDEAM	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>
<i>J1b</i>	Formación Bocas
<i>J1n-J2n</i>	Formación Norean
<i>J3g</i>	Formación Girón
<i>K1</i>	Basamento Cretácico inferior
<i>K2III</i>	Formación La Luna
<i>K2u</i>	Formación Umir
<i>LIA</i>	Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia
<i>McMC</i>	Macro Cuenca Magdalena-Cauca
<i>MEGIA</i>	Modelo Multiescala de Gestión Integral del Agua (Proyecto)
<i>MO</i>	Materia Orgánica
<i>N</i>	Norte
<i>NE</i>	Nororiente
<i>N1r</i>	Grupo Real
<i>Npb</i>	Neis de Bucaramanga
<i>Ogc</i>	Grupo Chuspas
<i>P1c</i>	Formación Colorado
<i>P1e</i>	Formación Esmeraldas
<i>P1I</i>	Formación Lisama
<i>PIB</i>	Producto Interno Bruto
<i>Qal</i>	Cauce aluvial o Aluvión
<i>Qamsr</i>	Meseta de San Rafael
<i>Qcal</i>	Depósitos de abanico sub recientes
<i>Qtcal</i>	Depósitos de abanico antiguo
<i>SDT</i>	Sólidos disueltos totales
<i>SMOW</i>	Standard Meteoric Ocean Water
<i>S</i>	Sur
<i>SW</i>	Suroccidente

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>
<i>VMM</i>	Valle Medio del Magdalena
<i>W</i>	Occidente

## Símbolos con letras latinas

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>
<i>pH</i>	Potencial de hidrógeno
<i>pMC</i>	Porcentaje de Carbono Moderno
<i>K</i>	Constante de equilibrio
<i>T</i>	Temperatura
<i>m</i>	Masa

## Unidades de medida

<b>Término</b>	<b>Unidad</b>	<b>Definición</b>
Masa	mg	miligramo
Volumen	L	Litro
Longitud	cm	centímetro
	km	kilómetro
	ft	pies
Concentración	mol/L	molar
	meq/L	normal
	mg/L	----
Temperatura	°C	Grados Celsius

<b>Término</b>	<b>Unidad</b>	<b>Definición</b>
Conductividad	$\mu\text{S}/\text{cm}$	micro Siemens por centímetro
pH	unidades de pH	----

## Símbolos con letras griegas

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>	<b>Definición</b>
$\alpha$	Factor de fraccionamiento de equilibrio	Ec. 1-3
$\delta$	Fraccionamiento isotópico	Ec. 1-4
$\varepsilon$	Factor de enriquecimiento	Ec. 3-9

## Símbolos con flechas

<b>Símbolo</b>	<b>Definición</b>
$\rightarrow$	Reacción en un solo sentido, cinética
$\leftrightarrow$	Reacción en equilibrio

## Subíndices

<b>Subíndice</b>	<b>Término</b>
<i>ac</i>	Compuesto en fase acuosa
<i>atm</i>	Atmosférico
<i>DIC</i>	Carbono Inorgánico Disuelto
<i>DOC</i>	Carbono Orgánico Disuelto
<i>geo</i>	Geogénico

<b>Subíndice</b>	<b>Término</b>
<i>g</i>	Compuesto en estado gaseoso
$H_2O$	Isótopo de oxígeno o hidrógeno proveniente del agua
<i>l</i>	Compuesto en estado líquido
<i>v</i>	Compuesto en estado vapor
<i>0</i>	Valor inicial

## Compuestos químicos

<b>Símbolo</b>	<b>Compuesto o Especie</b>
<i>C</i>	Carbono
$Ca^{2+}$	Catión calcio
$CaCO_3$	<i>Carbonato de calcio</i>
$CaSiO_3$	<i>Silicato de calcio</i>
$CH_4$	<i>Metano</i>
<i>Cl</i>	<i>Cloruro</i>
$CO_3^{2-}$	<i>Carbonato</i>
$CO_2$	<i>Dióxido de carbono</i>
$^2H$ o <i>D</i>	<i>Deuterio</i>
$H_2CO_3$	<i>Ácido carbónico</i>
$H_2O$	<i>Agua</i>
$H_2S$	<i>Ácido sulfhídrico</i>
$HCO_3^-$	<i>Bicarbonato</i>
$K^+$	<i>Catión potasio</i>
$Fe^{2+}$	<i>Catión Hierro</i>
$N_2$	<i>Nitrógeno molecular</i>

Símbolo	Compuesto o Especie
---------	---------------------

$\text{Na}^+$	Cación sodio
$\text{NO}_3^-$	Nitrato
$\text{Mg}^{2+}$	Cación magnesio
O	Oxígeno
$\text{O}_2$	Oxígeno molecular
$\text{S}^{2-}$	Sulfuro
$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfato
$\text{SiO}_2$	Óxido de silicio
Sr	Estroncio

### Significado de números arábigos acorde a su posición

	Superíndice	Subíndice
<b>Antes del compuesto</b>	Cantidad de neutrones en el isótopo radiactivo (Ej: $^{14}\text{C}$ es el isótopo Carbono 14)	NA
<b>Después del compuesto</b>	Carga del ion, va acompañado de un signo (+/-) indicando su polaridad (Ej: $\text{Fe}^{2+}$ es un ion de hierro con dos cargas positivas)	Cantidad de veces que el elemento está presente en la molécula (Ej: en el $\text{CH}_4$ hay 4 átomos de hidrógeno y como el carbono no tiene subíndice, se infiere que hay un átomo)

# Introducción

El carbono tiene un amplio uso en el estudio de las características de sistemas hídricos debido a los cambios que puede presentar en su estado de oxidación, permitiéndole así, formar parte de diferentes tipos de compuestos orgánicos e inorgánicos. El carbono inorgánico disuelto (DIC) puede ser producto de todo tipo de especies tanto inorgánicas (resultado de equilibrios de disolución-precipitación o difusión de gases), como orgánicas (producto de respiración aeróbica o anaeróbica) y dependiendo su procedencia, es posible apreciar fraccionamientos isotópicos distintos, que pueden ser indicadores de contaminación y posterior biodegradación o producto de otro tipo de interacción. Así, el carbono, sus especies y su fraccionamiento isotópico dan información precisa sobre la evolución y procesos geoquímicos predominantes en los cuerpos de agua subterránea.

Los análisis que involucran fraccionamiento isotópico en especies disueltas en el agua se han investigado en diferentes estudios a nivel mundial (Atekwana & Seeger, 2015; Drake et al., 2015; Dubois et al., 2010; Gammons et al., 2011; Liang Feng Han et al., 2012, 2014; Jasechko, 2019; Meredith et al., 2016; Meyzonnat et al., 2021; Parker et al., 2012, 2014; Smith et al., 2011), debido a su versatilidad de aplicaciones dado que permite el uso de la evolución isotópica de especies disueltas (carbono inorgánico y orgánico, oxígeno molecular, nitrato, entre otros) como trazadores para la evaluación de procesos que involucran oxidación anaeróbica, respiración de microorganismos, biodegradación de contaminantes orgánicos, difusión mediante interconexión de fracturas, disolución de minerales, entre otros procesos geoquímicos que pueden estar involucrados en la recarga, calidad, almacenamiento, flujo y descarga del agua subterránea. Sin embargo, en Colombia se está iniciando el estudio de fraccionamiento isotópico con este enfoque, por lo que se debe profundizar en estos estudios y tipos de análisis de las diferentes zonas del país donde se podría encontrar información de relevancia. Esto no solo ayudará a entender cómo llegó el agua a esa zona, sino también conocer su fuente principal, si fue

contaminada, qué tipo de respuesta presenta el acuífero a una contaminación y qué tan vulnerable es a la actividad antrópica.

El objetivo de este trabajo es caracterizar, mediante el fraccionamiento de carbono 13 ( $\delta^{13}\text{C}$ ), el comportamiento de los cuerpos de agua subterránea ubicados en el área de interés del proyecto MEGIA<sup>1</sup>. Así mismo, elucidar cuál pudo ser la fuente principal de carbono inorgánico, y la relación o no con especies orgánicas como hidrocarburos.

Estudiando el fraccionamiento isotópico se amplía el alcance de los análisis ya que permite confirmar o negar el desarrollo de actividades como presencia y/o biodegradación de especies xenofóbicas (por ejemplo, hidrocarburos o plaguicidas), disolución de minerales, entre otros, en el agua subterránea a plazos dependientes del tiempo de residencia del agua en los puntos de muestreo. Aunque presenta limitaciones dada la poca disponibilidad de información secundaria y el desconocimiento de las dimensiones de los cuerpos de agua subterráneos principales de la zona. Se analiza solo una época del año, limitando la temporalidad del muestreo y así mismo restringiendo el alcance del análisis de resultados.

La metodología empleada fue la toma de muestras de fuentes superficiales y subterráneas, predominando las subterráneas, durante un período de 10 días. Los análisis fisicoquímicos se hicieron en el *Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA)* de la Universidad Nacional de Colombia, mientras que los análisis isotópicos se realizaron en el *Environmental Isotope Laboratory (EIL)* de la *Universidad de Waterloo*.

---

<sup>1</sup> MEGIA, es un proyecto que se está desarrollando desde el 2019 con el fin de construir un Modelo Multiescala de Gestión Integral del Agua (MMGIA) con análisis de incertidumbre de la información para la realización de la evaluación ambiental estratégica (EAE) del subsector de hidrocarburos en un área estratégica (AE) en el Valle Medio del Magdalena (VMM). A partir de la comprensión de la interacción del sistema superficial y subterráneo, la evaluación de la oferta de agua en la región y los procesos que tienen lugar a diferentes escalas temporales y espaciales desarrollando herramientas que tengan aplicación en el sector de hidrocarburos. Este proyecto está financiado por la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) a través de convenio con MinCiencias, y es desarrollado principalmente por las Facultades de Ciencias e Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

# 1. Marco Teórico

El agua se encuentra envuelta en un ciclo que pasa y se distribuye por la mayoría de lugares en la Tierra, siendo los océanos el mayor reservorio con un 97,2%, del total de agua, en los glaciares se tiene un 2,15%, y finalmente un 0,65% en ríos, lagos, suelo, aguas subterráneas y aire. Si se consideran solo las fuentes de agua dulce de fácil acceso, más del 94% corresponde a agua subterránea (Tarbuck & Lutgens, 2005).

Las variadas características del agua permiten que esté involucrada en una amplia gama de procesos geológicos, siendo considerada como solvente universal y principal agente químico de meteorización. Su estructura química y la distribución diferenciada de su densidad electrónica son cruciales para que las moléculas de agua no solo se atraigan entre sí, formando puentes de hidrógeno, sino que también se orienten alrededor de iones, aislándolos y manteniéndolos en solución (Clark, 2015).

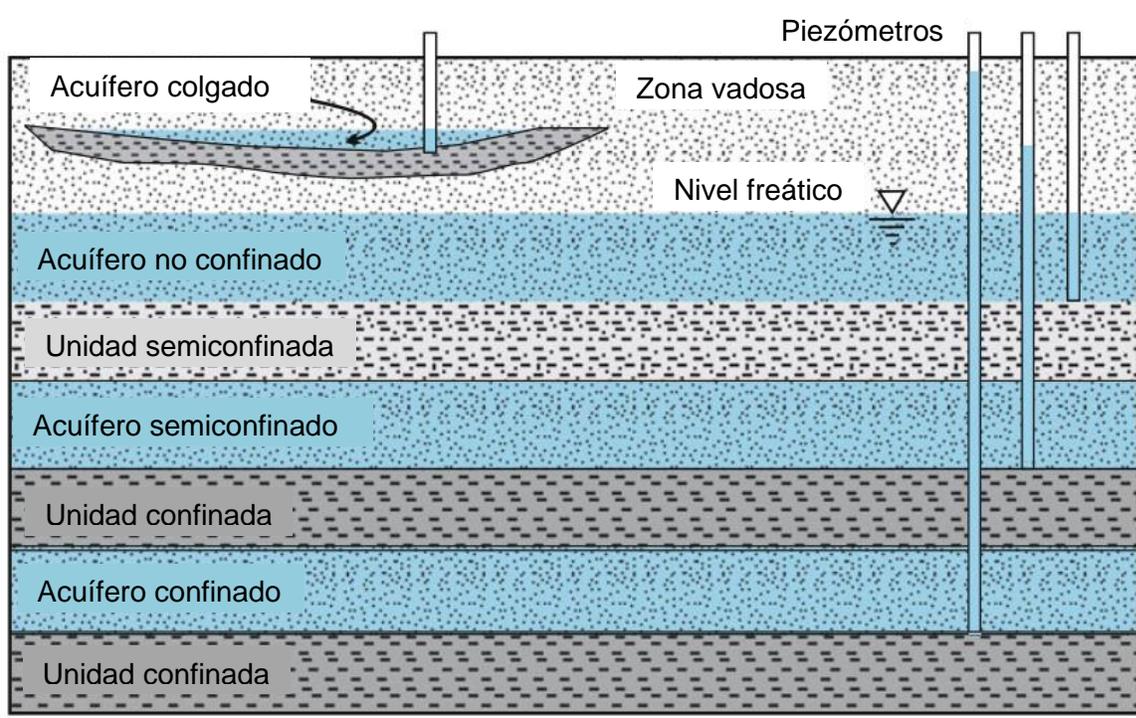
En los acuíferos subterráneos, los procesos y reacciones durante la recarga, almacenamiento y descarga del agua pueden ser estudiados y trazados a partir de estudios isotópicos. Tanto los isótopos de hidrógeno y/u oxígeno en la molécula del agua como los isótopos en las especies disueltas muestran fraccionamiento de acuerdo con los procesos en los que se encuentren involucrados (Jasechko, 2019).

## 1.1 Agua subterránea

Es el agua que se encuentra bajo la superficie terrestre, en zonas de materiales porosos llenando cavidades (poros y fracturas) y presentando una presión más alta que la presión atmosférica. La zona superior donde la presión del agua iguala la presión atmosférica se denomina nivel freático (Woessner & Poeter, 2020). Los cuerpos que transmiten agua subterránea presentan variaciones en tamaño y materiales, clasificándose como *acuíferos*,

*acuitardos* o *acuicludos* de acuerdo con sus principales características, porosidad y permeabilidad (Clark, 2015).

Un *acuífero* es un medio geológico saturado de agua capaz de acumular y transmitir agua subterránea, compuesto comúnmente por un medio poroso de granos finos a gruesos o fracturados con disolución de sus fisuras. Los acuíferos, de acuerdo con su conexión con la superficie, pueden ser confinados o no confinados (**Figura 1-1**), estos últimos son las unidades más superficiales y comprenden una zona saturada, que se extiende hasta el nivel freático y una zona parcialmente saturada o no saturada entre este nivel y la superficie del suelo conocida como zona vadosa (Berkowitz et al., 2008). Estos acuíferos son recargados por infiltración o agua meteórica a través del suelo que se superpone, o por infiltración desde la superficie adyacente de cuerpos de agua superficiales (Clark, 2015).



**Figura 1-1.** Diagrama Conceptual de los principales tipos de acuíferos y su relación con la superficie potenciométrica. Adaptado de (Maliva, 2016).

Por su parte, un *acuitardo* se encuentra en unidades hidrogeológicas con materiales de baja permeabilidad, como sedimentos ricos en arcillas y esquistos (Clark, 2015), se puede

denominar una unidad semiconfinante, caracterizada por retrasar el flujo de agua, sin impedirlo, hacia o desde un acuífero adyacente. Un cuerpo con poca o nula capacidad de transmitir cantidades significativas de agua, pero que es capaz de almacenar agua, es una unidad de confinamiento denominada *acuicludo* (Maliva, 2016). Por su parte una *acuífuga* es una unidad de roca que carece de porosidad y es completamente impermeable (rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias muy consolidadas).

Para caracterizar un acuífero es importante iniciar con modelos geológicos e hidrogeológicos conceptuales base, que permitan describir la estructura tridimensional, seguido de evaluaciones del tipo de acuífero y escalas de heterogeneidad del acuífero, junto con valores de los parámetros petrofísicos e hidráulicos y, por último, el análisis del flujo de agua subterránea y del transporte de solutos y su hidroquímica (Maliva, 2016).

### **1.1.1 Características hidráulicas e hidrogeológicas**

El agua en un sistema subterráneo se mueve actuando bajo dos tipos de fuerzas, el gradiente de presión y la fuerza de gravedad. Por lo que en la zona saturada el movimiento del agua será principalmente lateral, y a través de los canales entre poros o fracturas interconectadas desde las áreas de mayor elevación hacia las áreas de menor elevación (Woessner & Poeter, 2020). Las principales propiedades de los acuíferos son dadas por la geología del medio, fundamentalmente su litología y estratigrafía. La litología describe la composición mineral, el tamaño y agregación de los granos, mientras que la estratigrafía define la relación entre los sedimentos y las características estructurales que demarcan el sistema resultante de los procesos geológicos (Berkowitz et al., 2008).

La porosidad de los acuíferos se puede describir como primaria y/o secundaria. Un medio tiene porosidad primaria cuando esta es dada por condiciones iniciales de formación como la depositación de sedimentos, litificación o enfriamiento de rocas cristalinas, mientras que, la porosidad secundaria se da luego de la formación cuando el medio fue expuesto a compactación, meteorización, fracturación y/o metamorfismo (Woessner & Poeter, 2020).

La permeabilidad de un acuífero, o capacidad de transmitir agua, es afectada por el tipo y origen de los sedimentos, por lo que las rocas sedimentarias son de gran importancia para la formación de acuíferos dada su permeabilidad primaria. Estas rocas son principalmente

areniscas y carbonatos, cuyas porosidades tienen valores tan bajos como 1% en areniscas o tan altas como 20-50% para rocas carbonatadas, donde también se genera permeabilidad secundaria debido a la facilidad de formación de fracturas a pequeña escala, que aumenta la disolución de carbonatos minerales por disolución durante el flujo de agua subterránea. Por otro lado, las rocas ígneas y metamórficas presentan una permeabilidad insignificante con una porosidad menor al 2%, sin embargo, fracturas producto de eventos geológicos generan un aumento en la permeabilidad que, aunque terminan siendo irrelevante a grandes profundidades, en acuífero someros son de gran importancia debido a que pueden llegar a controlar de manera predominante la permeabilidad. (Berkowitz et al., 2008).

### 1.1.2 Características hidrogeoquímicas

La química del agua subterránea es controlada tanto por la composición del agua en las zonas de recarga como por las interacciones químicas con los componentes geológicos por los que esta fluye (Berkowitz et al., 2008) y puede ser afectada por la temperatura, profundidad, morfología y reacciones químicas que describirán su evolución y comportamiento hidrodinámico. Generalmente en áreas de recarga o infiltración predominan las aguas bicarbonatadas, mientras que una evolución química hacia aguas cloradas coincide con la dirección de flujo del agua subterránea (Auge, 2016).

Los tres grupos principales en los que se diferencian los componentes químicos del agua subterránea son las especies inorgánicas disueltas, los gases atmosféricos y los compuestos orgánicos.

En el caso de las especies inorgánicas disueltas se distinguen de acuerdo con su concentración, en *principales* con concentraciones superiores a 5 mg/L, *menores* en el intervalo de 0,01 a 50 mg/L y *trazas* inferiores a 0,01 mg/L (Berkowitz et al., 2008). En aguas naturales, los componentes principales son siete especies geoquímicas que constituyen aproximadamente un 95% de sólidos totales disueltos, sin embargo, también pueden tener fuentes antropogénicas en actividades industriales, municipales y agrícolas. Los principales cationes incluyen metales alcalinos como  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  y alcalinotérreos como

$\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , que constituyen en su mayoría los cationes de carbonatos y silicatos. Mientras que los principales aniones son bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), derivados de la disolución del  $\text{CO}_2$  y disociación del ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), y meteorización de minerales como calcita y dolomita, sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) producto de meteorización de minerales como piritita y camas de evaporitas y cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) encontrados en agua marina y cristales fluidos (Clark, 2015).

Los gases disueltos en el agua subterránea son resultado del contacto con la fase gaseosa del subsuelo, la exposición al medio ambiente superficial y el gas producido biológicamente por debajo del nivel freático, siendo el  $\text{CO}_2$  el gas disuelto más importante en las aguas subterráneas. Finalmente, los constituyentes orgánicos, donde se destacan contaminantes como hidrocarburos del petróleo, disolventes y algunos productos tóxicos de origen industrial, presentan una solubilidad limitada, pero que, en muchas ocasiones, suele ser en concentraciones bastante mayores con respecto a las máximas permitidas para el agua potable (Berkowitz et al., 2008).

### 1.1.3 Actividades antropogénicas y contaminación

Las actividades naturales y humanas (antropogénicas) impactan ampliamente la evolución del agua subterránea, debido a que las especies xenobióticas cambian su composición hidroquímica, al mismo tiempo que generan impactos directos e indirectos en la evolución hidrogeoquímica (Li et al., 2020). La vulnerabilidad de un acuífero y su riesgo de contaminación surgen de las dinámicas de interacción naturales del ciclo hidrológico con las alteraciones físicas de la superficie de la tierra. Entre estas se encuentran, la explotación de los recursos hídricos y los residuos emitidos desde actividades antropogénicas que, además de mostrar un impacto negativo y una alteración del ciclo del agua subterránea y sus heterogeneidades naturales, degradan la calidad del agua subterránea (Burri et al., 2019).

- *Hidrocarburos*

Los productos de petróleo pueden ser liberados al medio ambiente a través de fugas y derrames durante los procesos tanto de explotación, producción y transporte, como las

originadas naturalmente, por ejemplo, por presencia de manaderos de petróleo. Cuando esto ocurre en un ambiente acuático, los hidrocarburos, interactúan con factores bióticos y abióticos, presentando comportamientos variados según sus propiedades fisicoquímicas y diferentes niveles de toxicidad de acuerdo con su biodisponibilidad (Logeshwaran et al., 2018).

Así, los hidrocarburos generan contaminación xenobiótica que, al aumentar el contenido de carbono orgánico en el agua subterránea, obliga a los microorganismos presentes a adaptarse para biodegradar los compuestos usándolos como sustratos de carbono principalmente en las zonas saturada y vadosa. La atenuación de contaminantes con procesos físicos, químicos y biológicos de manera natural es el método que menos daño causa a los alrededores del ambiente contaminado (Parker et al., 2012; Su et al., 2013).

Sin embargo, la degradación microbiana de compuestos de hidrocarburos de petróleo añade DIC al agua subterránea vía degradación aeróbica y anaeróbica, siendo uno de procesos que controlan la evolución de los carbonatos. Por otra parte, y relacionado con la explotación de hidrocarburos, las aguas de formación al entrar en contacto con un acuífero, dada a su alta salinidad, generan cambios en los equilibrios de disolución de las especies presentes en la evolución del carbonato (Atekwana & Seeger, 2015).

## 1.2 Isótopos estables

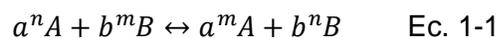
Aunque la naturaleza química de un elemento está definida por su número atómico y configuración electrónica, la naturaleza nuclear, incluyendo la masa y densidad de un elemento, se define por su número de neutrones. Los isótopos son átomos del mismo elemento que poseen el mismo número de protones en su núcleo, pero distinto número de neutrones. Estos pueden ser divididos en dos tipos fundamentales de especies, estables y radiactivos. Los isótopos radiactivos presentan decaimiento en su núcleo emitiendo partículas o radiación de alta energía, para llegar a una configuración más estable, mientras que los isótopos estables se mantienen con la misma configuración nuclear, por lo que no emiten radiación (Clark, 2015; Hoefs, 2015).

Los isótopos estables, tienen un comportamiento químico similar entre sí, mientras que existe cierta diferencia en las propiedades fisicoquímicas debido a las diferencias de masa. La masa adicional en los isótopos pesados hace que los enlaces que forman sean más estables, presentando menor energía vibracional, afectando así mismo la velocidad a la cual presentan cambios químicos o físicos que generan variación de su concentración en diferentes ambientes. Estos cambios pueden ser dados por reacciones químicas o procesos físicos en fenómenos como disolución-precipitación, evaporación-condensación, difusión, entre otros. Estas diferencias físicas generadas por la variación de la masa atómica de un elemento se conocen como efecto isotópico (Clark, 2015; Hoefs, 2015).

### 1.2.1 Fraccionamiento isotópico y su interpretación

La notación delta en isótopos estables es la relación entre el isótopo escaso y el isótopo abundante. La partición de los isótopos entre dos sustancias o dos fases de la misma sustancia se conoce como “Fraccionamiento isotópico”. Los principales fenómenos son las reacciones de intercambio isotópico y los procesos cinéticos que dependen principalmente de las diferencias en velocidades de reacción de las moléculas con distintos isótopos (Clark, 2015; Hoefs, 2015).

El intercambio isotópico es un caso especial de reacción de un equilibrio químico y puede ser descrito como se observa en la ecuación Ec. 1-1.



Donde A y B contienen el isótopo liviano (n) y pesado (m) respectivamente y una constante de equilibrio del tipo:

$$K = \frac{\left(\frac{m_A}{n_A}\right)^a}{\left(\frac{n_B}{m_B}\right)^b}$$

Ec. 1-2

Los términos entre paréntesis son las relaciones molares de cualquier especie (Hoefs, 2015). La constante para este tipo de equilibrio se conoce como factor de fraccionamiento

de equilibrio y se simboliza con la letra griega  $\alpha$ . Este factor es el cociente de las relaciones isotópicas de dos fases o especies reaccionantes, como las constantes de equilibrio de reacciones químicas, es la división de la relación de abundancia isotópica del producto, sobre la relación isotópica del reactivo y se representaría de la siguiente manera:

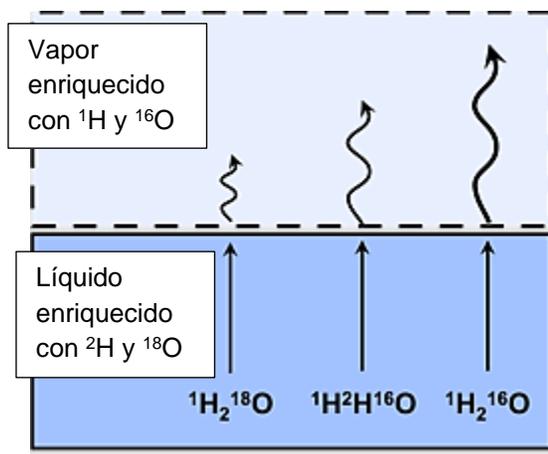
$$\alpha_{\text{producto-reactivos}} = \frac{R_{\text{producto}}}{R_{\text{reactivos}}}$$

Ec. 1-3

Sin embargo, a diferencia de las constantes de equilibrio de reacciones, los valores son muy cercanos a 1, dada las pequeñas variaciones que se dan en la partición de isotópica (Clark, 2015).

Debido a que los isótopos con mayor masa forman enlaces ligeramente más estables (de menor energía), durante procesos físicos y reacciones, las moléculas con isótopos livianos tendrán mayor velocidad de reacción o cambio de fase cuando esta variación implique un aumento de energía, por ejemplo, en el equilibrio de evaporación-condensación del agua, las moléculas de agua con isótopos livianos requerirán menos energía para cambiar de estado líquido a gaseoso, con respecto a las moléculas con isótopos pesados.

Del mismo modo, cuando se produce condensación, las moléculas con isótopos pesados precipitarán más rápidamente, dando un enriquecimiento de moléculas con isótopos livianos en la fase de vapor, mientras que en la fase líquida el enriquecimiento será de las moléculas con isótopos pesados (**Figura 1-2**); de hecho, es debido a estas variaciones que se pueden apreciar efectos en el cambio de la composición isotópica en la lluvia del océano y a medida que va ingresando al continente, efecto conocido como continentalidad, dada la gran influencia que ejerce el mar generando grandes masas de vapor con bajo fraccionamiento isotópico que son transportadas por corrientes de aire hacia el interior del continente donde van mostrando un aumento en el fraccionamiento isotópico de tendencia hacia valores más negativos (Clark, 2015).



**Figura 1-2.** Efectos de fraccionamiento durante la evaporación de un cuerpo de agua abierto. Adaptado de (Benettin et al., 2018).

Dadas las abundancias y las características fisicoquímicas diferenciadas de los isótopos estables de elementos de bajo peso molecular como hidrógeno, oxígeno, carbono, nitrógeno y azufre, el fraccionamiento isotópico permite estudiar a diversos niveles el comportamiento y la procedencia de compuestos químicos en un ambiente o sistema determinado.

Estos valores de fraccionamiento isotópico se expresan como la diferencia relativa de las relaciones isotópicas en la muestra y un material de referencia o estándar (Ec. 1-4) (Brand et al., 2014).

$$\delta = \left( \frac{R_{muestra} - R_{estándar}}{R_{estándar}} \right) * 1000$$

Ec. 1-4

Es importante que el material de referencia con el que se compara y el usado para los análisis sean similares en sus características químicas y físicas a la muestra, al igual que su procesamiento con el fin de evitar sesgos instrumentales o de preparación (Brand et al., 2014).

El primer material de referencia isotópico para carbono y oxígeno fue el PDB (Peedee Bellemnite), un material carbonatado en bruto, muestreado inicialmente por Heinz Lowenstam y Harold Urey durante un viaje de campo a la formación Peedee en Carolina del Sur (Brand et al., 2014). Este material se utilizó durante años como material de

referencia para los isótopos estables de carbono y oxígeno en muestras de carbonato. El PDB se agotó a finales de la década de 1970, en consecuencia al amplio uso y aplicaciones, y por ello a principios de los 80 fue necesario sustituirlo. Las nuevas escalas de carbono y oxígeno se denominaron "V-PDB" (Vienna PDB), en reconocimiento al papel y los esfuerzos del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) en Viena, Austria. Aunque hoy en día se utilizan varias normas diferentes (Hoefs, 2015; Martín-Chivelet & Muñoz García, 2015), para oxígeno en agua se utilizó inicialmente el estándar SMOW, un estándar de agua con una composición cercana a la media del agua marina, cuando se agotó, se reemplazó por uno nuevo de composición idéntica, denominada VSMOW, donde la V deriva de Viena, sede de la Agencia Internacional de Energía Atómica (Martín-Chivelet & Muñoz García, 2015).

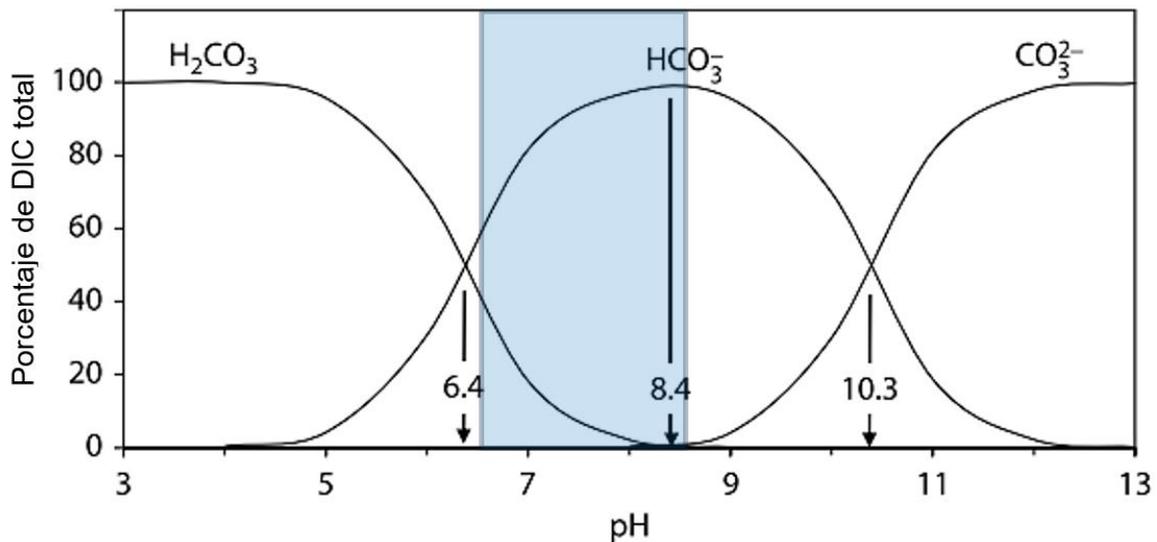
En el caso del oxígeno, se utilizan ambos tipos de escala dependiendo el enfoque del estudio. La escala V-PDB es usada en estudios de carbonatos de baja temperatura, mientras que todos los otros análisis (En agua, silicatos, fosfatos, sulfatos y carbonatos de alta temperatura) son reportados como valores relativos de V-SMOW. Además de estas, también está la escala de  $\text{O}_2$  en gas, que tiene como referencia el fraccionamiento del oxígeno en aire (Brand et al., 2014).

### **1.2.2 El ciclo de carbono y sus especies isotópicas**

El carbono en la corteza terrestre es muy importante debido a que su versatilidad de estados redox le da la facilidad de hacer parte de las formas primarias de compuestos orgánicos y almacenar energía como carbohidratos y complejos más evolucionados que incluyen desde sustancias húmicas hasta hidrocarburos. Pero también puede estar presente en especies inorgánicas o mineralizadas como  $\text{CO}_2$  y las formas hidratadas ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ). La mayor parte del carbono en la Tierra se encuentra como carbono inorgánico en los carbonatos y el grafito en la corteza (Clark, 2015).

Debido a los procesos fotosintéticos, y los aportes de la atmósfera y el suelo, el  $\text{CO}_2$  es el gas que más se disuelve en las aguas subterráneas, aumentando bastante la presión del  $\text{CO}_2$  en sistemas semi y confinados, en comparación con el agua superficial y cercanos a

zonas de recarga. Sin embargo, los aportes de carbono también pueden ser producto de la disolución del mineral carbonato o provenir de fuentes biológicas como productos de varios tipos de procesos de respiración microbiana (aeróbica y anaeróbica). El  $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ , reacciona rápidamente para hidratarse y formar ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ , un ácido débil) y sus correspondientes productos de disociación,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  que, dependiendo el pH entran en equilibrio (**Figura 1-3**).



**Figura 1-3.** Distribución de especies DIC de acuerdo con el pH. Énfasis en el pH promedio en aguas naturales (franja azul). Modificado de (Clark, 2015)

Su ciclo involucra flujos que se producen entre la litósfera, la hidrósfera, la biósfera y la atmósfera y los procesos físicos, químicos y biológicos en los diferentes reservorios. Con tasas de cambio a escalas de tiempo que varían desde unos pocos a millones de años, presentando variados ciclos clasificados en aquellos de corto y largo plazo. El ciclo activo del carbono tiene lugar en la atmósfera y en la hidrósfera, mientras que el puente entre los ciclos de carbono a largo plazo (geológico y tectónico) y a corto plazo (biológico) se da debido al ciclo del carbono en el océano (Clark, 2015; Dolman, 2019; Martín-chivelet, 2010).

Teniendo en cuenta los flujos terrestres y marinos de  $\text{CO}_2$ , anualmente se puede intercambiar más de una cuarta parte del dióxido de carbono atmosférico ( $\text{CO}_{2(\text{atm})}$ ),

dándole un tiempo de residencia de sólo unos años en la atmósfera, así la contribución antropogénica se está mezclando con los depósitos combinados de carbono atmosférico, del suelo terrestre y marino poco profundo.

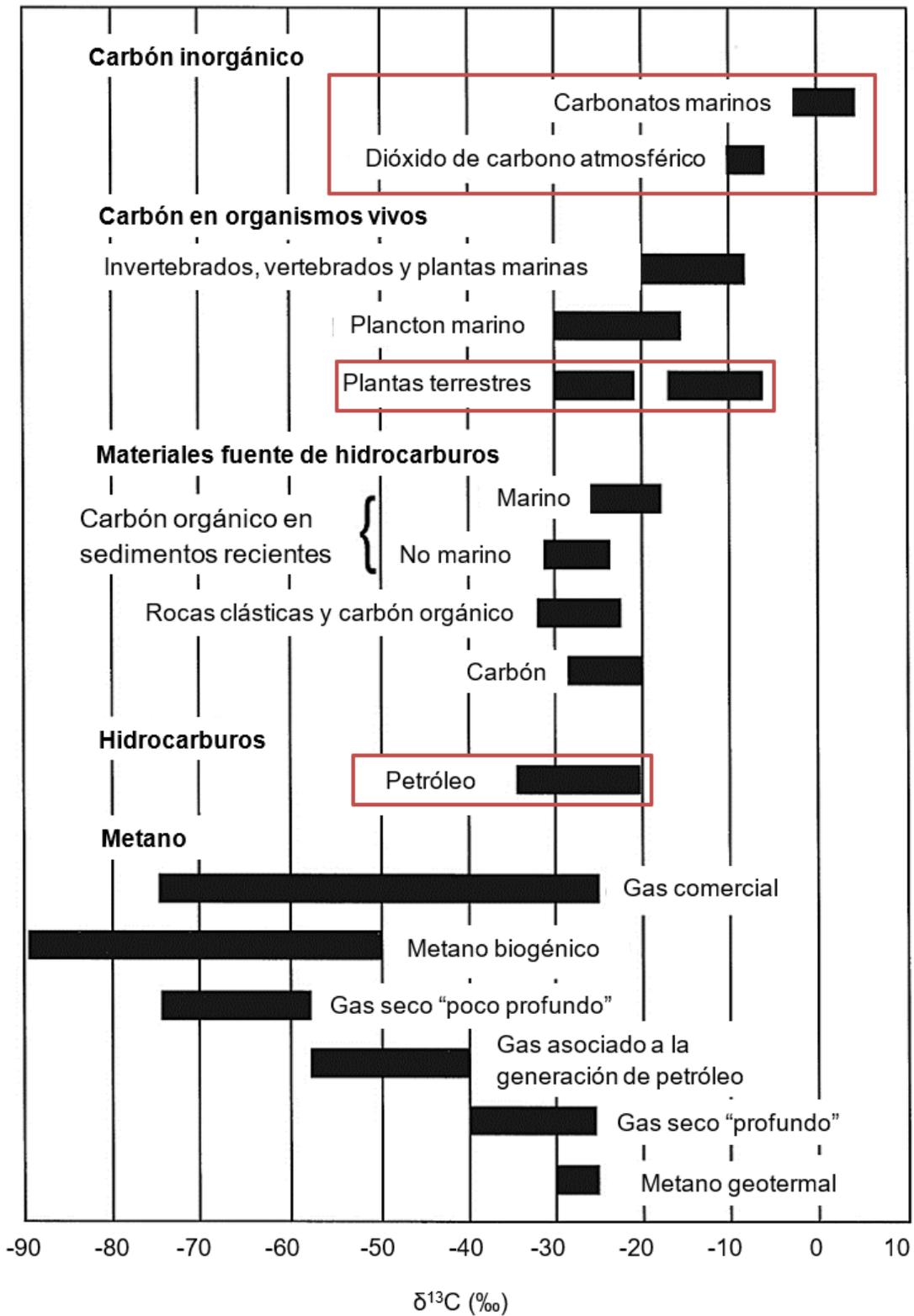
El DIC comprende cuatro especies, el  $\text{CO}_{2(\text{ac})}$  y los productos de disociación del ácido carbónico, cuya distribución depende del pH (Clark, 2015; Su et al., 2013).

### ▪ $\delta^{13}\text{C}$ en el ciclo del carbono

Los isótopos estables de carbono son  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , con una abundancia de 99% y 1% respectivamente; el carbono también tiene una especie radiactiva  $^{14}\text{C}$  de tiempo de vida media corto (5370 años), que alcanza una concentración de 1 ppm en organismos vivos. Los isótopos de carbono están presentes durante todo el ciclo de carbono con una proporción relativa distinta dependiendo del reservorio, dando una marca distintiva que ayuda a determinar y cuantificar fuentes y sumideros de carbono (OMM, 2019). Estas especies isotópicas son ampliamente usadas para trazar los flujos de carbono en su ciclo de manera global y en aguas subterráneas. Debido a que el fraccionamiento de  $^{13}\text{C}$  se da por partición durante reacciones inorgánicas, orgánicas y bioquímicas, se puede considerar que todos los procesos físicos, químicos y biológicos generan fraccionamiento, pero también se debe partir del fraccionamiento inicial dependiendo el tipo de compuesto y reservorio, tal como se observa en la **Figura 1-4**.

### ▪ $\delta^{13}\text{C}$ en $\text{CO}_2$ atmosférico

El  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  presenta valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que varían desde -6,4‰ en la época preindustrial, hasta los valores actuales del orden de -8,4‰, como consecuencia de la introducción de  $\text{CO}_2$  por combustión de combustibles fósiles debido a que las plantas a partir de las cuales se formaron contienen menos  $^{13}\text{C}$  que el  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  actual (OMM, 2019). Además, este valor puede variar dependiendo de su ubicación y temperaturas circundantes, siendo levemente modificado debido a la difusión y las altas presiones del  $\text{CO}_2$  en el suelo, o variar en función de los mecanismos de fotosíntesis (Clark, 2015).



**Figura 1-4.** Variación en la composición isotópica de diferentes tipos de compuestos con carbono. Modificado de (Paul Philp, 2014)

- *$\delta^{13}\text{C}$  en  $\text{CO}_2$  del suelo: influencia del tipo de planta*

La fotosíntesis es un proceso que discrimina ampliamente el  $^{13}\text{C}$  durante la transformación de  $\text{CO}_2$  a carbohidratos, dando lugar a una eliminación de un 5 a 25‰ en  $^{13}\text{C}$  relativo al  $\delta^{13}\text{C}$  contenido en el  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  que, a largo plazo en el ciclo geológico, conduce a un enriquecimiento del isótopo más pesado en la atmósfera local. Este enriquecimiento global del contenido del  $^{13}\text{C}$  del  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  que se refleja en el enriquecimiento general de la composición isotópica de los crudos a media que se acercan al presente en el registro geológico (Paul Philp, 2014).

Las vías fotosintéticas  $\text{C}_3$  o  $\text{C}_4$  determinan el grado de asimilación preferente del isótopo ligero ( $^{12}\text{C}$ ). La mayoría de las plantas siguen el ciclo de Calvin (o  $\text{C}_3$ ) (Calvin, 1962), el cual tiene un ineficiente paso de la respiración de  $\text{CO}_2$  dando un resultado en el  $\delta^{13}\text{C}$  en las plantas mucho menor que el  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$ , con valores que van desde un -20‰ hasta un -30‰. Esta vía es usada por el 85 a 95% de las plantas en regiones templadas, donde son una especie dominante tanto en los regímenes terrestres como acuáticos, incluyendo la mayoría de los árboles y arbustos, así como plantas marinas y algas (Clark, 2015; Paul Philp, 2014; Smith et al., 2011).

Sin embargo, en respuesta a la disminución del  $\text{CO}_2$  atmosférico durante los pasados 15 millones de años, el ciclo fotosintético de las plantas evolucionó hacia un camino más eficiente conocido como  $\text{C}_4$  o de Hatch-Slack (Hatch & Slack, 1966), que acelera la fijación de  $\text{CO}_2$  por reducción, resultando en un menor fraccionamiento (cercano a -6‰), dando valores entre -10 a -18‰. Aunque el mecanismo  $\text{C}_4$  representa menos de un 5% de especies florares en la Tierra, es dominante en plantas presentes en ecosistemas cálidos dado que requiere menor cantidad de agua y aprovecha mejor las bajas concentraciones de  $\text{CO}_2$ , dentro de las especies que usan  $\text{C}_4$  como fijador de  $\text{CO}_2$  están algunos céspedes tropicales y cultivos como maíz, caña de azúcar y sorgo (Clark, 2015; Paul Philp, 2014).

- *$\delta^{13}\text{C}$  del carbono disuelto en las aguas superficiales*

El DIC en ríos, lagos y manantiales evoluciona principalmente en condiciones de sistema abierto por lo que el valor de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  dependerá de los aportes del  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$ . Sin embargo, estos cuerpos de agua superficial pueden tener sobresaturación de  $\text{CO}_2$  en comparación

con la atmósfera, lo que genera un equilibrio que favorece la desorción de  $^{12}\text{C}$ . En los lagos con tiempos de residencia superiores a unos pocos años, el  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  puede acercarse a este equilibrio presentando un enriquecimiento de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , que también depende del pH y la temperatura (Clark, 2015).

- ***$\delta^{13}\text{C}$  en agua producto de disolución de minerales tipo carbonato***

El valor de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  de las aguas subterráneas evoluciona durante la meteorización de los carbonatos en sistemas abiertos o cerrados, sirviendo como línea de base para evaluar si se han producido reacciones posteriores en el subsuelo. Gran parte de la meteorización de los carbonatos dependen del grado de apertura del sistema. Siendo más agresiva en condiciones de sistema abierto, y resultando en altas concentraciones de solutos e incrementando con el tiempo de residencia de suelos no saturados, donde la acidez necesaria para que haya meteorización se da principalmente por la oxidación de compuestos orgánicos. Estos compuestos generan ácido carbónico a partir de la hidratación del  $\text{CO}_2$ , lo que contrasta con la disolución de carbonatos en condiciones de sistema cerrado, donde la meteorización es limitada debido a que el  $\text{CO}_2$  consumido en este proceso no puede ser repuesto tan rápidamente como en sistemas abiertos, generando a su vez un aumento en el pH y reduciendo las interacciones agua-roca (Clark, 2015).

Los minerales de carbonato de las rocas ígneas y metamórficas tienen valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de 0 a -10‰. Mientras que la meteorización en sistema abierto disuelve considerablemente más carbonato que en sistema cerrado, el  $\delta^{13}\text{C}$  final del DIC es ambiguo con respecto al sistema en el que evolucionó (Clark, 2015).

- ***$\delta^{13}\text{C}$  en acuíferos donde predominan silicatos***

El cambio de  $\delta^{13}\text{C}$  durante la meteorización en acuíferos silicatados es más simple que en los acuíferos carbonatados, dado que su única fuente de carbono es el  $\text{CO}_2$  del suelo, teniendo como único factor de control el pH en el punto en que las aguas de recarga entran en condiciones de sistema cerrado. Aunque el pH aumente, después del punto en el que el sistema se vuelva cerrado, no habrá fraccionamiento de carbono, a menos que existan

fuentes subsuperficiales de carbonato, debido a que el sistema entra en equilibrio (Clark, 2015).

▪  *$\delta^{13}\text{C}$  en  $\text{CO}_2$  en agua por oxidación de especies orgánicas*

Los restos orgánicos acumulados en los sedimentos marinos a lo largo del Fanerozoico, mediante el enterramiento y el calentamiento, se han transformado en hidrocarburos, con un alto rendimiento energético. Dos tercios de lo que se explota de este recurso se destinan al transporte en forma de gasolina y gasóleo para los motores de combustión interna, y de parafinas para los motores de avión, y el resto se utiliza para una serie de compuestos industriales, disolventes, aislantes y polímeros (Clark, 2015).

El petróleo crudo contiene una serie de compuestos alifáticos (hidrocarburos estructurados en cadena) y aromáticos (estructuras anulares de benceno). Los hidrocarburos pueden estar presentes en una fase de vapor en la zona no saturada y disolverse en aguas subterráneas a partir de una fase líquida acumulada en la capa freática o que recubre de forma residual los granos de la zona no saturada. Las opciones de tratamiento van desde la excavación o el bombeo hasta la degradación *in situ* que puede implicar la inyección de oxidantes o la biodegradación pasiva. La biodegradación de los hidrocarburos puede seguir una serie de vías que suelen estar mediadas por bacterias aeróbicas. Sin embargo, las aguas subterráneas con altas cargas de carbono orgánico pueden volverse rápidamente anóxicas, donde los mecanismos que dominan son liderados por bacterias anaeróbicas desnitrificantes y reductoras de sulfatos, o arqueas metanogénicas implicando reacciones enzimáticas de múltiples etapas, que finalmente resultan en la producción de  $\text{CO}_2$  acompañado, en condiciones anaeróbicas, de  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CH}_4$  (Clark, 2015).

De acuerdo con (Thompson-Butler et al., 2019), en el VMM se pueden identificar al menos 6 grupos de fuentes petrolíferas con variación en sus características tanto por su localización en la cuenca como por la edad de la roca reservorio/yacimiento y posiblemente proceder de diferentes rocas madre o de diferentes organofacies de la misma roca madre, pero con valores muy similares de fraccionamiento con un promedio de  $-27,1\text{‰}$  para  $\delta^{13}\text{C}$ . Valor que concuerda con los encontrados por (Rangel et al., 2000) para bitumen con un

promedio de -27,24‰, y promedios de -27,82‰ y -27,30‰ para hidrocarburos aromáticos y saturados respectivamente.

En el caso de biodegradación aeróbica se esperan aportes de DIC con un valor de  $\delta^{13}\text{C}$  similar al de los hidrocarburos, u otras especies orgánicas involucradas, donde predomine la evolución DIC bajo un sistema abierto. Cuando la biodegradación se da en un sistema cerrado, rápidamente predomina el mecanismo anaeróbico, donde los sustratos cambian y generan un aumento en el fraccionamiento y, por tanto, un valor más negativo (Clark, 2015; Paul Philp, 2014). Sin embargo, la degradación anaeróbica del petróleo en zonas anóxicas (metanogénesis) debería resultar en un incremento del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  debido a la producción de  $\text{CO}_2$  isotópicamente enriquecido en el isótopo pesado (Parker et al., 2012).

#### ▪ *Radioisótopo, $^{14}\text{C}$*

Además del  $^{13}\text{C}$ , el radiocarbono puede proporcionar una restricción adicional sobre el origen y la evolución del DIC. Con un tiempo de vida media ( $5730 \pm 40$  años), se espera que la alta actividad del  $^{14}\text{C}$  en la biosfera viva, también esté presente en el  $\text{CO}_2$  del suelo. Sin embargo, en cualquier material de edad geológica (calizas,  $\text{CO}_2$  metamórfico, combustible fósil, betún, carbón, etc.) se habrá reducido completamente el  $^{14}\text{C}$  por desintegración radiactiva. Así mismo, la vegetación formada en las últimas 5 décadas tendrá valores superiores a 100 pMC (hasta ~150 pMC) debido a las contribuciones de las pruebas atmosféricas de armas termonucleares en las décadas 50 y 60.

En la actualidad, el  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  tiene un contenido de  $^{14}\text{C}$  cercano a 110 pMC, lo que añade una firma adicional de  $^{14}\text{C}$  para las fuentes de DIC (Clark, 2015; Paul Philp, 2014).

El uso de isótopos puede dividirse en dos áreas principales, en el caso de los radioisótopos las aplicaciones son generalmente asociadas a la datación, mientras que los isótopos estables son usados para correlacionar la fuente de ciertos compuestos o evaluación del inicio y extensión de la atenuación del contaminante, teniendo un intervalo más amplio de aplicaciones en estudios ambientales que los radioisótopos (Paul Philp, 2014). Sin embargo, en el agua subterránea la datación por  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  no es solo función del decaimiento radiactivo, debido a que procesos físicos y químicos pueden alterar el  $^{14}\text{C}$  inicial y su variación en los acuíferos. Estos procesos pueden involucrar  $\text{CO}_2$  del suelo que puede generar un aumento del contenido de  $^{14}\text{C}$  en contraste con fuentes que aportan carbono

inorgánico libre de  $^{14}\text{C}$  como  $\text{CO}_2$  derivado de sustancias orgánicas fósiles,  $\text{CO}_2$  de origen magmático o procesos geoquímicos que involucran carbonatos (L. F. Han & Plummer, 2016; Liang Feng Han et al., 2012).

A diferencia del  $^{13}\text{C}$ , el radiocarbono no es ambiguo para la caracterización de las condiciones en las que se dio la meteorización de carbonatos antiguos. En condiciones de sistema abierto, el intercambio de  $\text{CO}_2$  entre el DIC y el suelo durante la meteorización de los carbonatos, impartirá la actividad del  $^{14}\text{C}$  del  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$  en el DIC, manteniendo un  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  cercano a 100 pMC o superior. Por el contrario, en condiciones de sistema cerrado, el  $^{14}\text{CO}_2$  en aguas subterráneas que disuelven carbonato, obtendrá una cantidad significativa de DIC de fuentes libres de  $^{14}\text{C}$  y así el DIC que evolucionó durante estas condiciones de meteorización, dependiendo de la proporción de intercambio y las fuentes de DIC, tendrá un  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  con valores cercanos a 50 pMC (Clark, 2015).

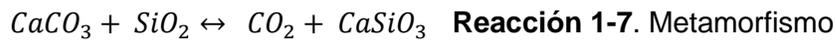
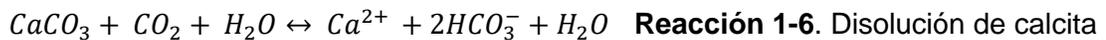
### 1.2.3 Isótopos estables en agua subterránea.

Los isótopos pueden ser usados para trazar el origen del agua y de sus especies disueltas. En la mayoría de los sistemas, la distribución de los isótopos es controlada por el fraccionamiento durante reacciones químicas y en procesos físicos (Clark, 2015). Por ejemplo, la medición de los cambios en  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  ofrece una visión adicional de los mecanismos que controlan las concentraciones DIC en las aguas subterráneas (Smith et al., 2011).

Los isótopos principales en el agua subterránea son claramente los asociados a la propia molécula. El  $^2\text{H}$  o D (deuterio) y  $^{18}\text{O}$  son los isótopos pesados usados ampliamente como trazadores de transporte, almacenamiento y mezcla de agua desde su origen, a través del suelo, hasta su flujo en cuerpos de agua subterráneos (Benettin et al., 2018). Los puentes de hidrógeno formados por el agua son más fuertes cuando están involucrados los isótopos más pesados, esto afecta las velocidades de reacción cuando se da una interacción con la roca o con otras especies disueltas presentes y muestra un fraccionamiento a través del ciclo hidrológico que puede ser usado para estimar el origen y el movimiento del agua.

Las reacciones de fraccionamiento isotópico del agua, junto con los equilibrios isotópicos que trazan las reacciones acuosas del carbono inorgánico son las más comunes. Similar a lo que sucede con los isótopos de la molécula del agua, los contenidos DIC y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , permiten limitar el origen del DIC y pueden dar una idea de los procesos que predominan en evolución biogeoquímica del agua (Clark, 2015).

Las principales reacciones y procesos físicos en equilibrio son:



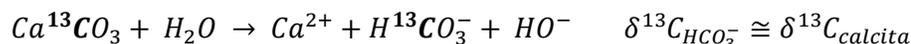
En el agua subterránea, el DIC es un componente químico de gran importancia para el control de las condiciones de pH (Parker et al., 2012). La concentración de DIC y su composición isotópica en agua subterránea es determinada por un balance de reacciones microbianas, difusión e intercambio de gases, junto con la precipitación/disolución de minerales (Smith et al., 2011).

La composición isotópica de  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  cambia de manera predecible durante muchos procesos físicos, biológicos y químicos; en general, se pueden observar tendencias de incremento de concentración de DIC y un fraccionamiento más negativo de  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  cuando aumenta la distancia entre la zona de recarga y la zona de medición, estas tendencias son consistentes con el consumo de oxígeno por respiración microbiana, proceso que se intensifica cuando hay presencia de especies orgánicas (Parker et al., 2014).

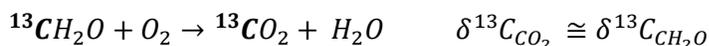
Los isótopos estables, en especies disueltas, son usados en el agua subterránea para asociar el origen de la masa de solutos. Por ejemplo, el DIC de diferentes orígenes va a tener una relativa contribución por transformación de especies orgánicas o disolución de especies inorgánicas. Las ecuaciones de balance de masa isotópico son usadas para resolver este problema y se basan en la ponderación de los valores isotópicos por la masa del soluto o por la fracción relativa del mismo (Clark, 2015).

Muchas reacciones geoquímicas no se dan siempre en condiciones de equilibrio, por ejemplo, la disolución de un mineral, donde no hay selección isotópica durante el proceso. Si la reacción de disolución se da en condiciones de equilibrio, con igual velocidad en ambas direcciones de la reacción o durante el crecimiento, tendrá lugar el intercambio isotópico. Sin embargo, durante una disolución neta, no habrá preferencia de selección de isótopos. Las especies en solución tendrán la misma composición isotópica que los materiales iniciales, tales reacciones se pueden dar mediadas inorgánica y biológicamente (Clark, 2015).

Algunos ejemplos son:



**Reacción 1-10.**



**Reacción 1-11**

Este tipo de reacciones se dan principalmente en sistemas abiertos donde la especie de interés es el reactivo limitante y puede ser consumida completamente.

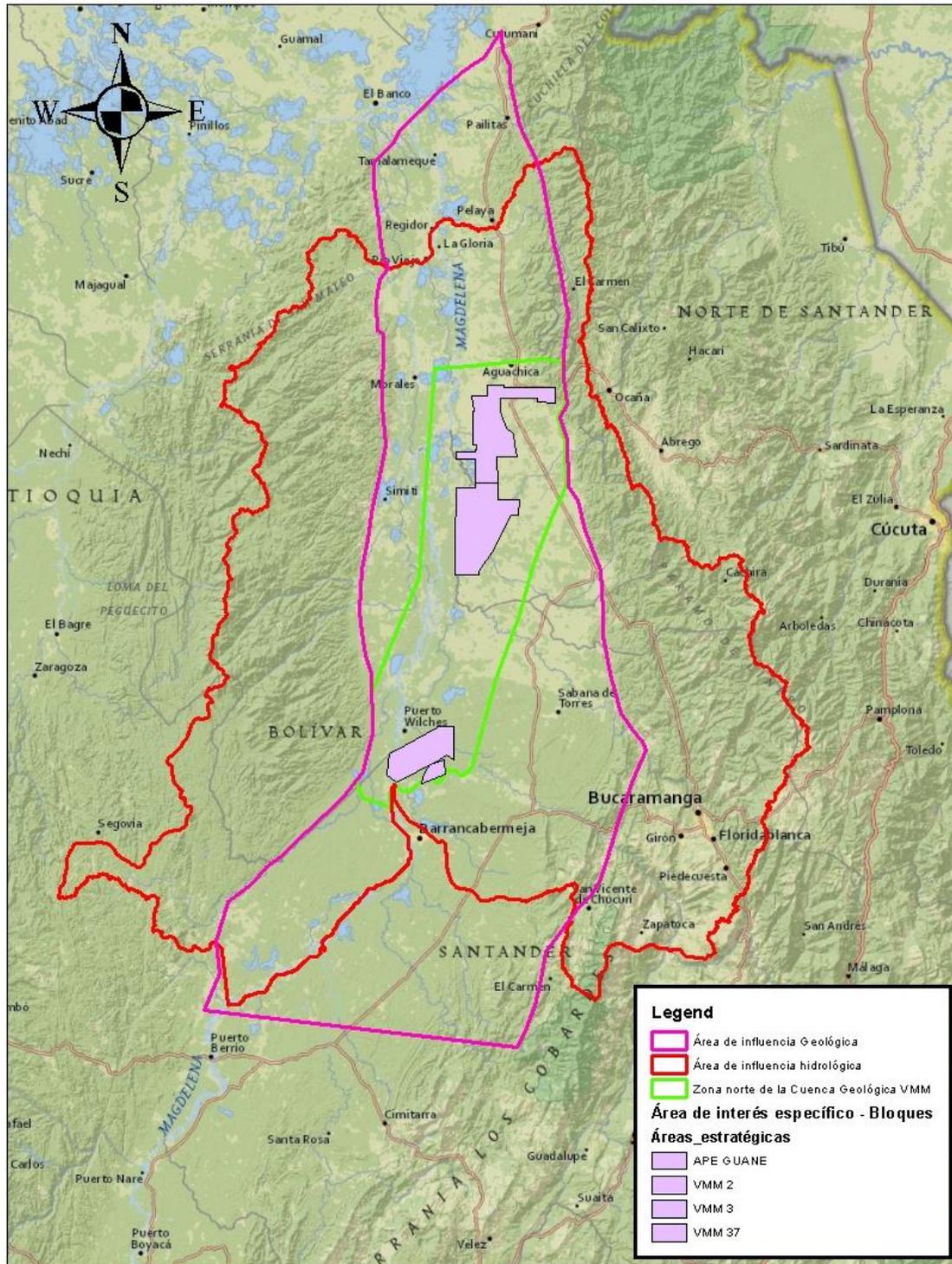
De esta manera, la aplicación de análisis isotópicos en aguas subterráneas permite tener un mayor entendimiento sobre los procesos de evolución en un acuífero, dando una perspectiva temporal del comportamiento de los cuerpos de agua subterránea y siendo útil en la toma de decisiones con respecto a la explotación del recurso y su vulnerabilidad frente a factores naturales o antrópicos.

## 2.Zona de estudio

### 2.1 Contexto geológico

La cuenca del Valle Medio del Magdalena (VMM), localizada en la región central del país, se ha caracterizado como una cuenca intramontana, de tipo antepaís con una extensión aproximada de 34.000 km<sup>2</sup> (ANH, 2007). Su evolución y desarrollo van de la mano con el levantamiento de las cordilleras Central y Oriental durante el Mesozoico hasta el Cuaternario y está influenciada por los eventos tectónicos relacionados con la evolución del margen oeste de Suramérica (L. Sarmiento, 2011)

Geográficamente está delimitada por estructuras geológicas importantes. Sus límites al sur son la Falla de Ibagué y el Cinturón Plegado de Girardot. Al occidente, asociada a la Falla de Palestina, su límite lo representa la Serranía de San Lucas. En el norte se encuentra el sistema de fallas del Espíritu Santo que la separa de la cuenca del Valle Inferior del Magdalena. Al nororiente limita con la Falla de Bucaramanga - Santa Marta que está levantando la Cordillera Oriental, continuando al sur con la Falla de la Salina y la Falla de Bituima. Al interior de la cuenca, la Falla de Cimitarra pareciera atravesarla en sentido SW-NE, permitiendo dividir esta cuenca en sector sur y sector norte (G. Sarmiento et al., 2015), en donde se enfoca el área de interés del Proyecto MEGIA (Modelo multiEscala de Gestión Integral del Agua) (F. Romero et al., 2018; L. Sarmiento, 2011) tal como se ve en la **Figura 2-1**.



**Figura 2-1.** Mapa de localización de áreas de interés del proyecto MEGIA. Tomado de (Romero et al., 2018)

### 2.1.1 Estratigrafía

La estratigrafía del VMM consiste en un basamento ígneo-metamórfico de edades desde el Precámbrico hasta el Paleozoico Inferior. Este basamento se encuentra suprayacido por una secuencia de rocas sedimentarias que van desde el Triásico ( $\approx 252$  Ma) hasta Holoceno (actual). Es importante aclarar que se tiene en cuenta la escisión del VMM en los sectores norte y sur (G. Sarmiento et al., 2015; L. Sarmiento, 2011).

En la **Figura 2-2** se presenta un mapa geológico con la estratigrafía vista en el sector norte del VMM. Hay que aclarar que en el área de estudio (sector norte del VMM de acuerdo con (G. Sarmiento et al., 2015)) hay un faltante estratigráfico desde el final de los depósitos vulcano-sedimentarios del Jurásico a los primeros registros del inicio de la sedimentación hacia el Hauteriviano superior; mientras que en el sector sur si se presenta la megasecuencia cretácica y cenozoica completa, estando limitada por inconformidades regionales sin que sea evidente el desarrollo de discordancias angulares a la base y al techo.

Ascendiendo estratigráficamente, y considerando que el área de estudio comprende las rocas del sector norte del VMM (similares a las observadas en el Sinclinal de Nuevo Mundo) (G. Sarmiento et al., 2015) en el mapa se encuentran descritas las siguientes unidades:

- ***Basamento Metamórfico (Bm)***

Unidad informal que agrupa a las unidades metamórficas cristalinas conocidas como Neis de Bucaramanga (de edad pre-Cámbrica), Esquistos de Silgará y Ortoneis (de edad pre-Devónica) definidas por (Ward et al., 1973) en el Macizo de Santander y que para fines prácticos representan acuífugas basales aflorantes en el margen oriental del VMM.

- ***Basamento Complejo Ígneo-volcánico (Bm)***

Unidad informal que agrupa una serie de intrusivos de edad Jurásica de aflorantes a lo largo y ancho del Macizo de Santander y presentes en el margen occidental del VMM

(Ward et al., 1973). Puede denominarse a esta unidad como acuífugas y (ocasionalmente) acuícludos si presentan porosidad secundaria.

- ***Basamento Sedimentario (Bs)***

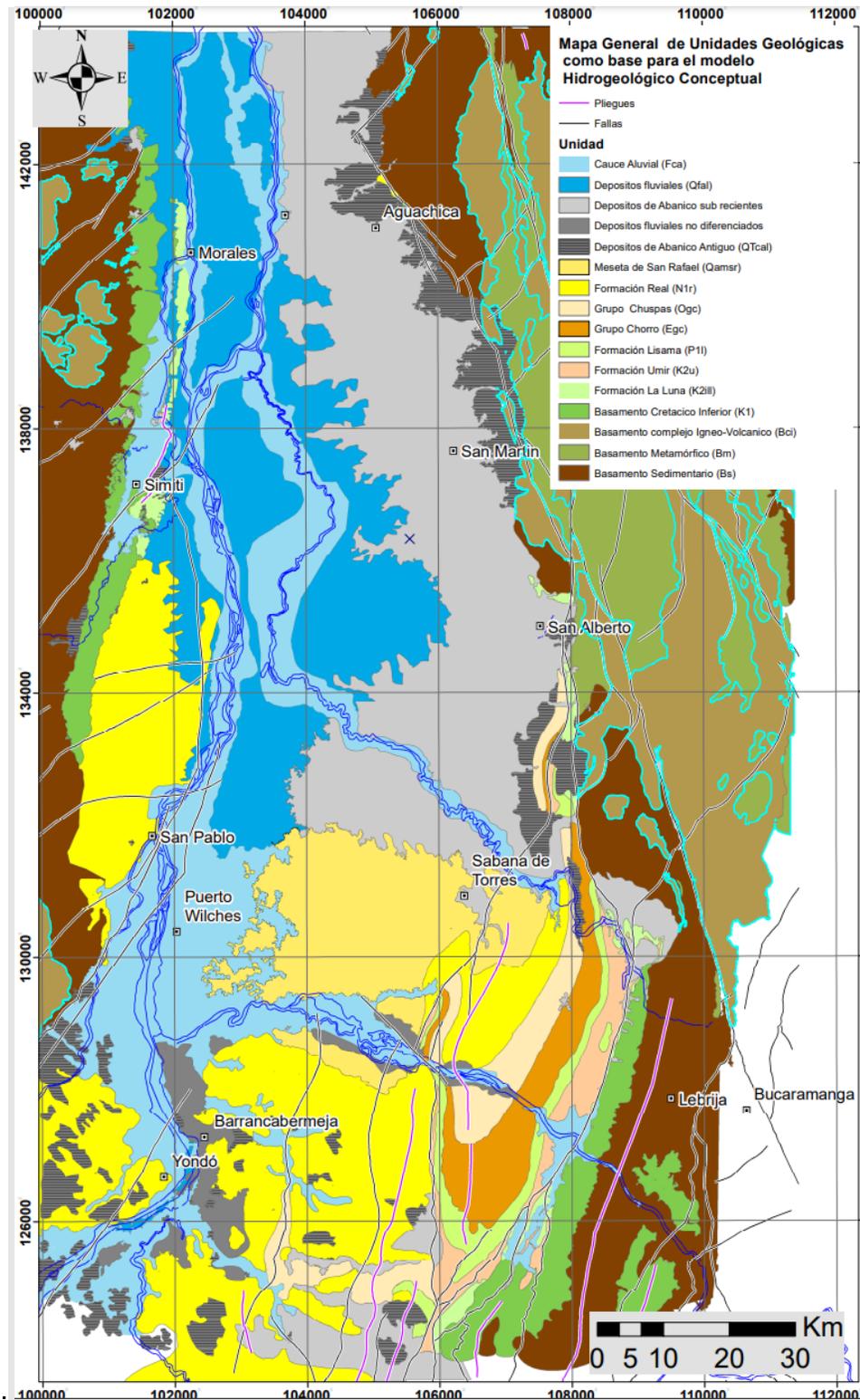
Unidad informal que agrupa a las unidades sedimentarias basales sobre las cuales se depositó la cuenca del VMM. Comprende las formaciones Jordán (de edad Jurásico temprano) y Girón (de edad Jurásico tardío); definidas en el área de Bucaramanga y la Mesa de Los Santos (Ward et al., 1973).

- ***Basamento Cretácico inferior (K1)***

Unidad informal que agrupa a la Formación Tambor y a la equivalente Formación Los Santos, depositadas sobre el basamento sedimentario; las cuales fueron definidas en el VMM por diferentes autores (Etayo, 1968; Morales, 1958). Considerando este basamento y las unidades cretácicas descritas a continuación se estima que el espesor total puede exceder los 4000 m (Ward et al., 1973). Este basamento aflora y es caracterizado en el margen oriental del VMM, ya que hacia el occidente se adelgaza considerablemente, como se observa en la **Figura 2-2**. Otras formaciones que también agrupa K1 son Rosablanca, Paja, Tablazo y Simití.

- ***Formación La Luna (K2ill)***

Originalmente llamada “La Luna Limestone” por (Morales, 1958), recibe su nombre de la quebrada homónima presente en la Serranía del Perijá en Venezuela, ya que se trata de una unidad ampliamente usada y conocida por la industria petrolera y presenta marcada similitud litológica entre rocas aflorantes del VMM y de la cuenca Catatumbo-Maracaibo (hasta tal punto de llevarla a otras áreas en Colombia). Consta de 3 miembros descritos originalmente en el VMM: Salada, Pujamana y Galembó (recientemente ascendidas al rango de formaciones independientes en el trabajo de (Montoya-Arenas, 2019))



**Figura 2-2.** Mapa geológico con unidades de interés del proyecto MEGIA. Tomado de (Angel-Martínez et al., 2020)

- ***Formación Umir (K2u)***

Propuesta por Huntley (1917) (en (Morales, 1958)). Posee un espesor calculado entre 1000-1400 m y reposa en contacto neto sobre biomicritas fosfáticas limosas del Miembro Galembo de la Formación La Luna. Esta unidad llama la atención particularmente en el VMM, ya que además de su considerable espesor presenta fuertes contrastes debido a cambios litológicos que intercala lodolitas grises con arenitas (sublitoarenitas a arenitas) y capas de carbón. Su edad es Maastrichtiano con base en palinología (G. Sarmiento et al., 2015) y foraminíferos (Tchegliakova, 1993).

- ***Formación Lisama (P1l)***

Definida en 1925 por Link (en (Morales, 1958)), agrupa a un conjunto de lodolitas varicoloreadas e intercalaciones de arenitas grises a grises verdosas, localmente estratificación cruzada y de grano más grueso hacia el tope, al igual que mantos de carbón poco desarrollados respecto a los de la Formación Umir. Con base en palinología, se sabe que la Formación Lisama es del Paleoceno tardío (Pardo & Roche, 2009).

- ***Grupo Chorro (Egc)***

Unidad que agrupa a las formaciones La Paz y Esmeraldas, definidas por (Morales, 1958) a partir de trabajos hechos por la industria petrolera. La Formación la Paz consta de capas gruesas de conglomerados basales de guijos gruesos a cantos finos y a areniscas gruesas a finas, separadas por capas de arenitas de grano grueso a fino, sobre las cuales hay arenitas de grano medio a muy fino y lodolitas (Caballero et al., 2010), con un espesor variable de 1500 m al sur, adelgazándose a menos de 400 m hacia el NW. Su edad es Eoceno medio a tardío (Pardo & Roche, 2009). Por su parte, la Formación Esmeraldas está compuesta por intercalación de capas de arenita gris a gris verdoso de grano fino a medio con alto contenido de líticos, mica y paquetes gruesos de arcillolitas varicoloreadas que se hacen más oscuras por un alto contenido de materia orgánica hacia el flanco occidental del Sinclinal de Nuevo Mundo. La palinología sugiere que es de edad Eoceno tardío (Caballero et al., 2010; G. Sarmiento et al., 2015).

- *Grupo Chuspas (Ogc)*

Unidad de mayor rango que una formación, y que por consiguiente incluye a las formaciones Mugrosa y Colorado, las cuales también fueron definidas por (Morales, 1958) compilando la información que ya se manejaba informalmente en la industria petrolera.

La Formación Mugrosa está constituida por lodolitas varicoloreadas intercaladas con capas de areniscas de grano muy grueso a conglomeráticas (Caballero et al., 2010). Presenta un espesor variable de máximo 1330 m que adelgaza hacia el sector norte con aproximadamente 600 m, estando su contacto basal con la Formación La Paz discordante aunque desconocido, posiblemente con subsidencia diferencial (G. Sarmiento et al., 2015). Por su parte la Formación Colorado agrupa una espesa secuencia de 1250 m que aumenta en dirección de la Cordillera Oriental, donde tiene 2500 m (Morales, 1958; G. Sarmiento et al., 2015). Está formada por areniscas conglomeráticas y conglomerados intercalados dentro de lodolitas varicoloreadas. Ambas unidades (tanto Mugrosa como Colorado) son de edad del Oligoceno tardío – Mioceno temprano (Morales, 1958).

- *Grupo Real (N1r)*

El Grupo Real es denominado (y ascendido del rango previo de Formación) por (Morales, 1958) para agrupar unas rocas aflorantes en la desembocadura de la Quebrada Real en el Río Opón al SW del Sinclinal de Nuevo Mundo. Es una unidad muy espesa que consiste en conglomerados basales (30 m) de guijos de chert negro, cuarzo y arenisca, suprayacidos por al menos 500 m de areniscas guijosas con estratificación cruzada intercaladas con lodolitas varicoloreadas. Encima, se encuentran 1300 m de lodolitas varicoloreadas y areniscas subordinadas y otros 1100 m de areniscas con fragmentos leñosos silicificados y/o carbonizados, finalizando con 500 m de lodolitas varicoloreadas intercaladas con areniscas. Su edad es Mioceno Tardío (G. Sarmiento et al., 2015).

- *Meseta San Rafael (Qamsr)*

Aflora a modo de mesetas con relieve ondulado disectado al sureste de Puerto Wilches y noroeste de Barrancabermeja, con amplia extensión en este último municipio. Presenta niveles de gravas con cantos de composición heterogénea, bien redondeados, de buena

selección, de tamaño de hasta 30 cm de diámetro, embebidos en una matriz arenociliosa y formando capas con espesores de hasta 1 m (Angel-Martínez et al., 2020).

- *Depósitos de abanico antiguo (Qtcal)*

Afloran en la parte oriental del área de estudio, a los alrededores de Aguachica y Totumal, siendo depósitos de piedemonte. Cubren un área de 60 km<sup>2</sup> y tienen un espesor de 100-150 m; formados por la intercalación de gravas, arenas gravosas y limos amarillentos. Las gravas tienen clastos redondeados de hasta 1,2 m de diámetro, dispuestas en capas gruesas subparalelas a cuneiformes (Clavijo-Torres, 1995). Yacen erosivamente sobre el basamento Jurásico y Triásico de la Cordillera Oriental, e igualmente sobre depósitos de llanura de inundación (Angel-Martínez et al., 2020).

- *Depósitos de abanico sub recientes (Qcal)*

Se localizan en la parte oriental en los alrededores de Aguachica, Gamarra y al oriente de Palenquillo con un área de 200 km<sup>2</sup>. Igualmente están al norte del Río Lebrija (poblaciones de San Rafael y Papayal). Tienen poco espesor (debido a su depositación reciente), estando en colinas bajas de 2 m a 3 m de altura. Están compuestas de niveles arcillosos moteados, intercaladas con limos y arcillas lomasas amarillas-rojizas no consolidadas, sobre las cuales descansan niveles delgados de gravas y arenas (matriz soportadas) (Clavijo-Torres, 1995). Las arenas son principalmente cuarzosas, pudiendo tener líticos de arenisca y metamórficos de hasta 5 cm de diámetro, con colores amarillentos a marrones-rojizas, siendo de grano fino a muy grueso y mal seleccionadas (Angel-Martínez et al., 2020).

- *Depósitos fluviales no diferenciados*

Corresponde a depósitos localizados en antiguas zonas de inundación del Río Magdalena, alrededores de las zonas de las ciénagas, lagunas y lagos, caños e interconexiones, brazos abandonados del Río Magdalena y a veces atravesados por depósitos fluviales de canal o de llanura de inundación (Angel-Martínez et al., 2020; Mantilla et al., 2006), también asociados a depósitos deltaicos y paleo-deltas que desembocan en zonas lacustrinas

(Mantilla et al., 2006). Se encuentran al oriente del Río Magdalena en inmediaciones de los municipios de Puerto Wilches, Simití, Morales y Gamarra; teniendo entre sus litologías arcillas grises, lodos ricos en materia orgánica y arenas de grano fino, junto a restos vegetales desarrollados en ambientes de baja energía (Fonseca P. et al., 2012).

- ***Cauce aluvial (Fca)***

El Cauce aluvial o Aluvión (Qal) (como se denomina en el trabajo de (Angel-Martínez et al., 2020)) es una unidad presente a lo largo del curso de ríos como el Magdalena o Sogamoso y algunos drenajes secundarios. Se encuentra formada por depósitos fluviales formando bajos y orillares que incluyen arenas, limos, arcillas, gravas de cantos redondeados a subredondeados con selección moderada y turbas (Fonseca P. et al., 2012); dispuestas como llanuras de inundación con presencia de múltiples ciénagas y brazos abandonados. Yacen en contacto erosivo sobre el Grupo Real.

### **2.1.2 Geología estructural**

El VMM es una depresión tectónica asimétrica, limitada por dos frentes cabalgantes de vergencia opuesta (Jimenez et al., 2016), la cuenca está basculada hacia el este por pliegues y fallas formados como consecuencia de un régimen de deformación compresivo. La deformación se incrementa hacia el suroriente y el occidente, siendo menor en cercanía de la Cordillera Central donde ocurren acuñaamientos de unidades cretácicas y cenozoicas (Jimenez et al., 2016; Mojica & Franco, 1990).

Hay 3 dominios estructurales según su posición geográfica: el sector oriental tiene estructuras orientadas NE-SW relacionadas con cabalgamientos con vergencia al occidente, el sector central tiene poca deformación y fallas normales fosilizadas y por último, el sector occidental tiene fallas inversas con componente transpresivo y vergencia hacia el oriente, así como fallas de rumbo dextrales (Jimenez et al., 2016). En el sentido de Taborde (1965) (citado en (Schamel, 1991)) las fallas normales forman una cuenca de “*Half-graben*”.

Las principales de fallas son la Falla de Bucaramanga-Santa Marta (rumbo sinistral, orientada N20W y con desplazamiento aproximado de 110 km), el Sistema de Fallas de La

Salina (inversa de alto ángulo, de tipo *thick-skinned* con vergencia SSW-NNE y salto de aproximadamente 3000 m, límite oeste del Sinclinal de Nuevo Mundo), la Falla Las Brisas (transcurrente dextral, formando una flor positiva con estructuras antitéticas ortogonales al trazo de la falla, en un régimen transpresivo), la Falla de Lebrija (inversa de alto ángulo con vergencia N-S), la Falla de Cimitarra (rumbo dextral con dirección SW-NE, marcando el límite occidental del VMM), la Falla San Blás (transcurrente dextral formando flor positiva, con cataclasitas, uniéndose a la Falla de Simití y controlando el curso del Río Magdalena), la Falla de Simití (Rumbo dextral con dirección SW-NE, formando una flor positiva cuando toma dirección EW, deformación cataclástica y desarrollo de fracturas conjugadas), la Falla de Cantagallo (inversa de alto buzamiento (casí vertical), con rumbo N33E y desplazamiento cercano a los 7000 ft (2134 m), la Falla de Providencia (límite norte del eje del sinclinal de Nuevo Mundo), la Falla Infantas (inversa con rumbo N-S y vergencia hacia el occidente), la Falla de Arrugas (inversa con vergencia hacia el occidente y rumbo NE-SW, localizada al suroriente de Barrancabermeja) y la Falla de Casabe (normal casi vertical, correspondiente al límite occidental de los campos Casabe y Peñas Blancas, afectando toda la sucesión cretácica) (Jimenez et al., 2016; Schamel, 1991).

Por su parte, las principales estructuras de plegamiento son el Anticlinal de Las Monas (generado por la Falla de La Salina que presenta un cabeceo noreste al norte de la falla, posiblemente debido a profundización según (Ward et al., 1973), el Anticlinal de San Luis (orientado NE-SW al occidente de la Falla de La Salina y suroriente de Barrancabermeja, afectando rocas Cretácicas y Cenozoicas hasta la Formación Colorado y el Grupo Real), el Anticlinal de La Cira – Infantas (limitado por la Falla Infantas, desarrolla en la Formación Colorado una estructura con expresión superficial y trunca los estratos cenozoicos contra la Falla Infantas, formando una trampa de almacenamiento de hidrocarburos del tipo estructural-compuesta explotada en el campo La Cira – Infantas), el Sinclinal de Nuevo Mundo (estructura de gran amplitud ocupando el margen oriental del sector norte del VMM, conteniendo en sus flancos la sucesión de rocas Cretácicas y Cenozoicas. Limitado al occidente por la Falla de La Salina, estando su eje hacia el norte posiblemente migrado hacia el este (Ward et al., 1973)) y el Sinclinal de Peña de Oro (localizado al suroccidente de Barrancabermeja, es paralelo al Anticlinal de San Luís y es generado por la proyección en profundidad de la Falla de Arrugas (Gómez et al., 2008)).

### 2.1.3 Tectónica

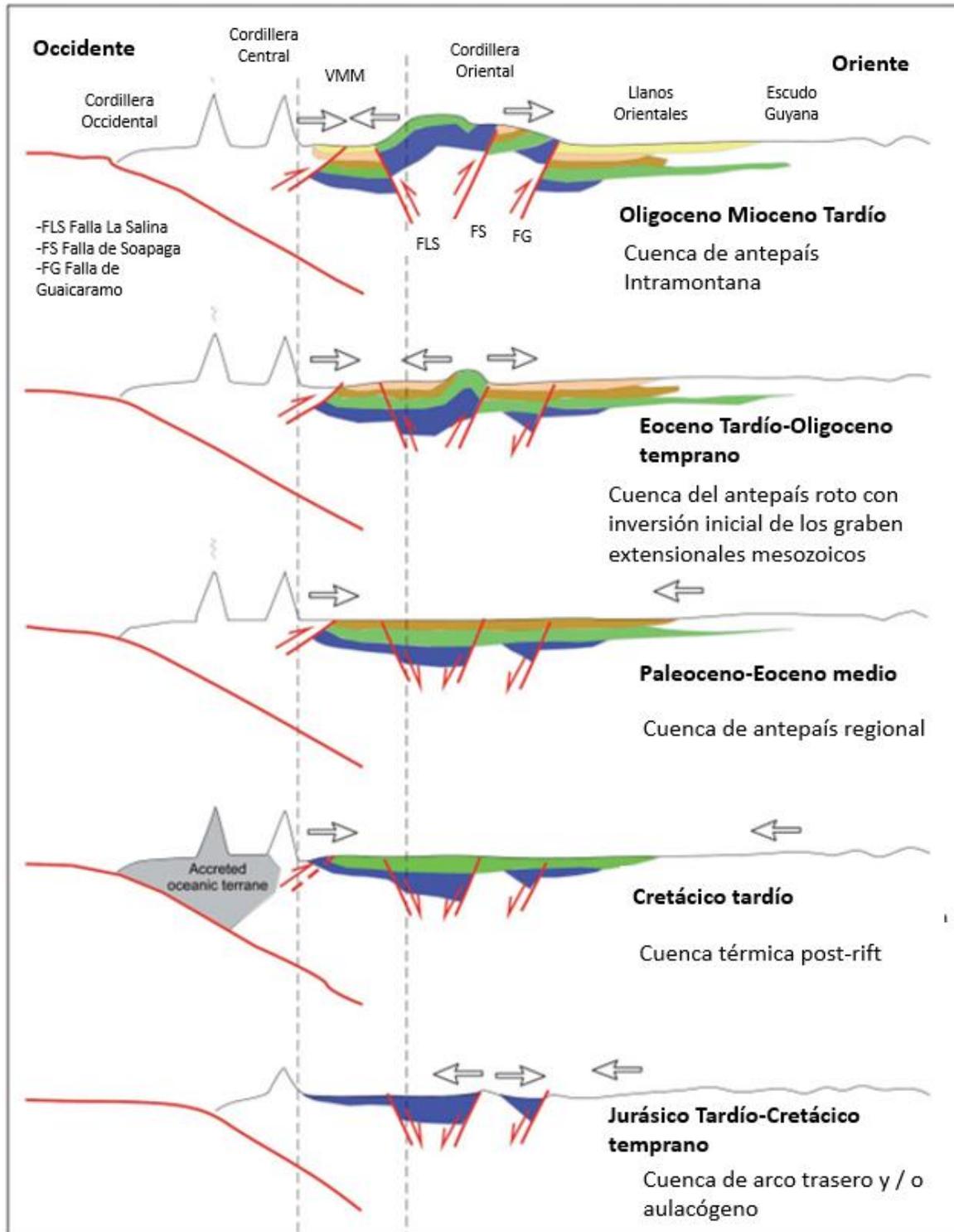
La evolución geológica del VMM ha sido dividida en 3 fases tectónicas (Horton et al., 2010) que abarcan desde el Triásico hasta el Cuaternario **Figura 2-3**.

La primera fase tectónica se caracteriza por un componente distensivo y ocurre entre el Triásico y el Cretácico Superior. Durante esta época se formó una estructura de graben supra continental, la cual es delimitada por fallas paleo-normales. Incluyendo un proceso de subsidencia tectónica que permitió una transgresión marina en la que fueron depositadas las formaciones marinas denominadas como Formación Rosablanca, Formación Paja, Formación Tablazo, Formación Simití, Formación La Luna y Formación Umir. Adicionalmente, este evento coincide con el desarrollo de las fallas de La Salina, Soapaga y Guaicaramo que delimitan el occidente de la cuenca (Horton et al., 2010; G. Sarmiento et al., 2015; L. Sarmiento, 2011) .

También se deposita la Formación Bocas y unidades volcano-sedimentarias como las formaciones Jordán, Girón y Noréan. Además, ocurren episodios magmáticos que se evidencian en el grupo plutónico de Santander (G. Sarmiento et al., 2015).

La segunda fase tectónica inicia en el Paleoceno con la inversión de la cuenca distensiva a una cuenca de antepaís depositándose la Formación Lisama y el levantamiento de los macizos de Santander y Floresta en el Eoceno. Esta fase es de carácter compresivo y permitió la erosión de gran parte de la secuencia sedimentaria cretácica generando los sedimentos que formarían las formaciones La Paz, Esmeraldas, Mugrosa y Colorado (G. Sarmiento et al., 2015).

La tercera fase tectónica provoca la reactivación de fallas paleo-normales cambiando su polaridad a fallas inversas en un episodio de compresión intenso. Esta fase ocurre desde el Mioceno medio hasta el presente y es en donde ocurre la depositación del Grupo Real, además de los depósitos aluviales y abanicos fluvio-torrenciales provenientes de la Cordillera Oriental (Horton et al., 2010).



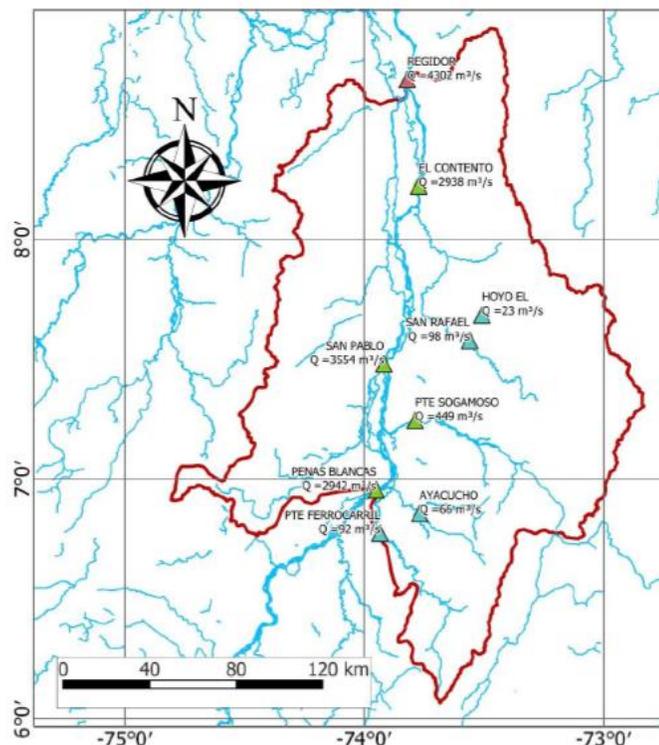
**Figura 2-3.** Modelo esquemático de la evolución geológica del VMM. Adaptado de (Sarmiento, 2011)

## 2.2 Contexto hidrogeológico

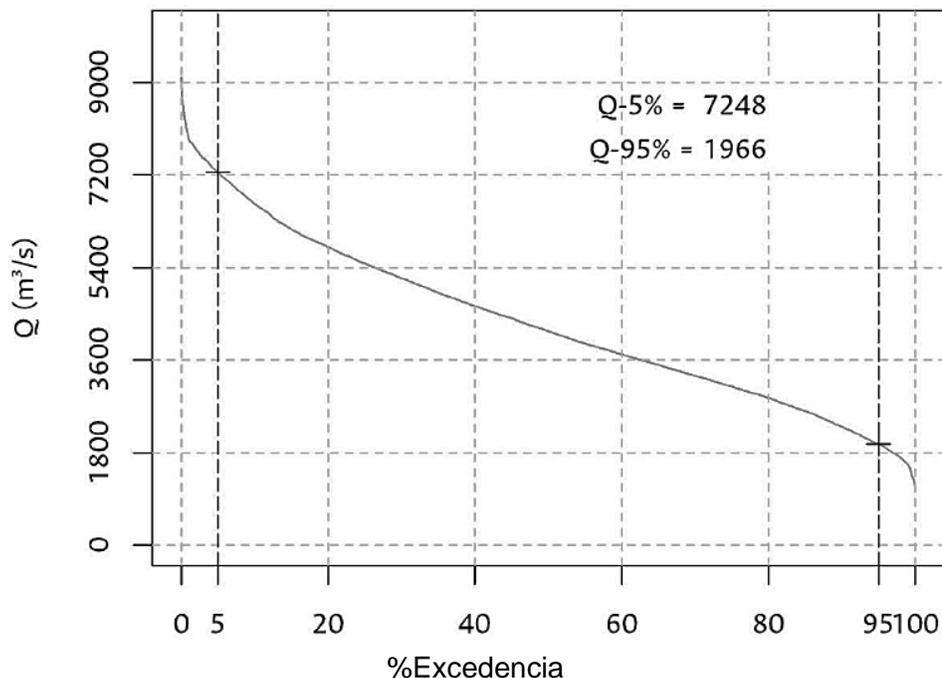
### 2.2.1 Contexto hidrológico

El VMM comienza en Honda (Tolima) a una altitud de 220,0 m.s.n.m. y se extiende hasta El Banco (Magdalena), ubicado a una altitud de 33,0 m.s.n.m. Dentro del VMM, el Río Magdalena posee una longitud de 542.0 km con una pendiente promedio de  $0.4 \text{ m km}^{-1}$  y un área de drenaje de  $105850.0 \text{ km}^2$ . Los principales afluentes de este río son los ríos Cimitarra, Sogamoso, Simití, El Bosque, Lebrija y Cesar (Angel-Martínez et al., 2020).

A partir de los datos de entradas y salidas de las estaciones hidrológicas instaladas en el área de influencia hidrológica del Proyecto MEGIA (AIH) (**Figura 2-4**). En la entrada se tiene un caudal promedio de  $2942.0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; mientras que a la salida del AIH es de  $4302.0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , con un caudal de excedencia del 95.0% del tiempo (Q5%) de  $1966 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  y un caudal de excedencia del 5.0 % del tiempo (Q95%) de  $7248.0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , tal como se observa en la **Figura 2-5** (Angel-Martínez et al., 2020).



**Figura 2-4.** Ubicación de las Estaciones Limnimétricas en el AIH del Proyecto MEGIA. Tomado de (Angel-Martínez et al., 2020)



**Figura 2-5.** Caudal de Excedencia del Río Magdalena a la Altura de la Estación Hidrológica Regidor en el AIH del Proyecto MEGIA. Tomado de (Angel-Martínez et al., 2020)

Esta cuenca se caracteriza por un régimen bimodal de lluvias, presentando dos periodos de lluvia al año, donde el 22% se presenta en los meses de abril a mayo y el 25% en los meses de octubre y noviembre. Mientras que las temporadas de bajas precipitaciones comprenden los meses entre diciembre-marzo y junio-julio. Su precipitación media anual de 3082,0 mm, mientras que su variación multianual va desde los 948,9 mm/año hasta los 3 833,0 mm/año. Las lluvias son más abundantes en la parte alta de las montañas por su comportamiento asociado a los efectos intramontana de la cuenca y el proceso hidrológico de la Macro Cuenca Magdalena-Cauca (McMC), por donde fluye el 13% del agua de los ríos de Colombia. En Colombia el rendimiento hídrico medio es de  $62 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^2$ , mientras en el Magdalena Medio el agua que fluye por unidad de área es de  $52 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^2$ . La McMC es la que mayor cantidad de agua requiere para el desarrollo de sus actividades, tomando cerca del 70% de la demanda nacional, debido a las actividades de los sectores hidrocarburos, energía y agrícola que se desarrollan en la cuenca del VMM (MEGIA, 2020).

### 2.2.2 Contexto hidrogeológico

Para la descripción, de acuerdo con la **Figura 2-6**, se tiene en cuenta la siguiente clasificación: A) Sedimentos y rocas con flujo esencialmente intergranular. B) Sedimentos y rocas con flujo esencialmente a través de fracturas. C) Sedimentos y rocas con recursos limitados de aguas subterráneas (Angel-Martínez et al., 2020).

- **Unidades Tipo A1: Acuífero depósitos aluviales (Qal)**

Acuíferos continuos de extensión regional limitados localmente, de tipo libre, semiconfinado y confinado, multicapa, conformados por sedimentos no consolidados y correspondientes a depósitos de canal, barras longitudinales, etc. Tienen buenos espesores (40-210 m), capacidades específicas oscilantes entre 0,5-2 L/s/m y transmisividades de 32-236 m<sup>2</sup>/día. Tienen baja conductividad eléctrica (<1000 µS/cm) ligada a su carácter dulce aprovechable, aunque debido a contaminación antrópica percibida en la desembocadura del Río Sogamoso en el Río Magdalena, los valores llegan a 1600 µS/cm. Su hidroquímica es de tipo bicarbonatada cálcica a bicarbonatada sódica (Angel-Martínez et al., 2020).

- **Unidades Tipo A2:**

En el Acuífero Grupo Real se determinaron 2 subunidades (U3 y U4).

La unidad 3 del Grupo Real (U3) se caracteriza por ser un acuífero de carácter regional, continuo, de tipo libre, multicapa con intercalaciones de areniscas conglomeráticas y arcillolitas, con espesores considerables en el depocentro (600 m) y adelgazamientos sustanciales hacia el norte (200 m en Aguachica) y menos notorios en el sur (400 m). No aflora en el área de estudio, pero sus registros de pozo sugieren que tiene una salinidad <4000 ppm de NaCl, por lo cual sería aprovechable según las métricas dadas por el Ministerio de Minas (Resolución 90341, 2014) .

La unidad 4 del Grupo Real (U4) se caracteriza por ser un abanico aluvial incisado (Faai), donde se observan ondulaciones y colinas que definen la red de drenaje, influenciado los procesos de evaporación-precipitación y probablemente dando origen a procesos hidrológicos locales que caracterizan de igual manera la distribución de la precipitación en

la zona. Tienen litología similar a los de la unidad U3, salvo que su espesor es menor (300 m) en el depocentro con adelgazamientos que la dejan menor a 100 m. Aflora al norte del Río Sogamoso, por lo cual se conoce su hidrogeoquímica (bicarbonatadas cálcicas a sódicas), siendo aguas dulces (conductividades  $<1000 \mu$ ) a excepción de algunos puntos por encima debido a contaminación antrópica. Esta unidad cuenta con buenas capacidades específicas, teniendo entre 0,15-2,2 L/s/m y transmisividades entre 4-90  $\text{m}^2/\text{día}$  (Angel-Martínez et al., 2020).

#### ▪ *Unidades Tipo A3:*

Agrupar un compendio de 4 unidades: Meseta de San Rafael (QMs<sub>r</sub>), Terrazas Aluviales (Qat), Terraza y cono de deyección (Qtf) y Depósitos de llanuras de inundación (Qfal). Son acuíferos de extensión local a regional limitada, de tipo libre a confinado (predominantemente semiconfinado). En cuanto a espesores, Qat alcanza un espesor máximo de 80 m adelgazándose a 40 m, Qtf oscila entre 20 m y 200 m y Qfal esta alrededor de los 300 m (Angel-Martínez et al., 2020).

Se sabe que hidro-químicamente son cloruradas sódicas (Qat, QMs<sub>r</sub>, Qfal) a bicarbonatadas cálcicas (Qal, QMs<sub>r</sub>), bicarbonatadas sódicas (QMs<sub>r</sub>, Qfal), bicarbonatadas magnésicas (Qtf). Destaca que los depósitos de llanuras de inundación para el sur del departamento del Cesar el agua es im potable debido al alto contenido de hierro y manganeso en solución (Angel-Martínez et al., 2020).

#### ▪ *Unidades Tipo A4:*

Se incluyen 4 unidades en esta clasificación: Depósitos de abanicos aluviales de Aguachica (Qcal), Depósitos Fluvio-lacustres (Qfl), Formación Mugrosa (P1 m) y Formación La Paz (P1l). Los cuaternarios se caracterizan por ser discontinuos, de extensión local y de tipo libre a semiconfinado no consolidados. Son de baja productividad y representan depósitos de ambiente marino, aluvial, coluvial y lacustre. Tienen buena a regular calidad química. Cuentan con transmisividad oscilante entre 24-97  $\text{m}^2/\text{día}$  y capacidades específicas entre 0,02-1 L/s/m (Angel-Martínez et al., 2020).

- ***Unidades Tipo B1: Formación La Luna***

Incluye solamente a la Formación La Luna, la cual tiene un alcance regional, continuo, conformado principalmente por intercalaciones de *shales* y calizas. El espesor en el área de estudio oscila entre 298 y 328 m, siendo acuíferos del tipo confinado, teniendo su área de recarga al occidente del área de estudio. Posiblemente se trata de aguas salobres a saladas debido a la carga congénita de hidrocarburos, e igualmente cuenta con alta capacidad específica (>2-5 L/s/m) (Angel-Martínez et al., 2020).

- ***Unidades Tipo B2:***

Acuíferos continuos de extensión regional, confinados, compuestos por rocas sedimentarias consolidadas depositadas en ambiente marino. Al igual que las unidades B1 posiblemente tienen aguas salobres. Los acuíferos de este tipo son los provenientes de las formaciones Rosablanca (K1r), Tablazo (K1T) y El Salto (K2es). Estas unidades geológicas constan de rocas esencialmente calcáreas, donde la porosidad de estos acuíferos lo da la disolución de carbonatos y otros minerales evaporíticos como el yeso, lo cual además justificaría el carácter salobre de las aguas. Tienen capacidad específica media (2,5-5 L/s/m) (Angel-Martínez et al., 2020).

- ***Unidades Tipo C1:***

Corresponde a una amalgama de unidades geológicas que conforman acuitardos y acuícludos continuos de extensión regional, con porosidad primaria predominantemente, compuestos por rocas sedimentarias poco consolidadas a consolidadas de origen continental y marino. Las unidades que abarca son: Fm. Colorado (P1c), Grupo Real (N1r (U1) y N1r (U2)), Fm. Umir, Fm. Esmeraldas (P1e), Fm. Lisama (p2l), Fm. Paja (K1p), Fm. Simití (K1s). Almacenan aguas de buena a mala calidad química, y tienen muy baja a menor capacidad específica (0.05 L/s/m) (Angel-Martínez et al., 2020).

- ***Unidades Tipo C2:***

Agrupar rocas ígneo-metamórficas y sedimentarias Jurásicas, con muy baja o ninguna productividad, muy compactas y en ocasiones fracturadas. Almacenan aguas con calidad

química buena. Incluye las formaciones Bocas (J1b), Norean (J1n - 2n), Girón (J3g) y Neis de Bucaramanga (Npb).

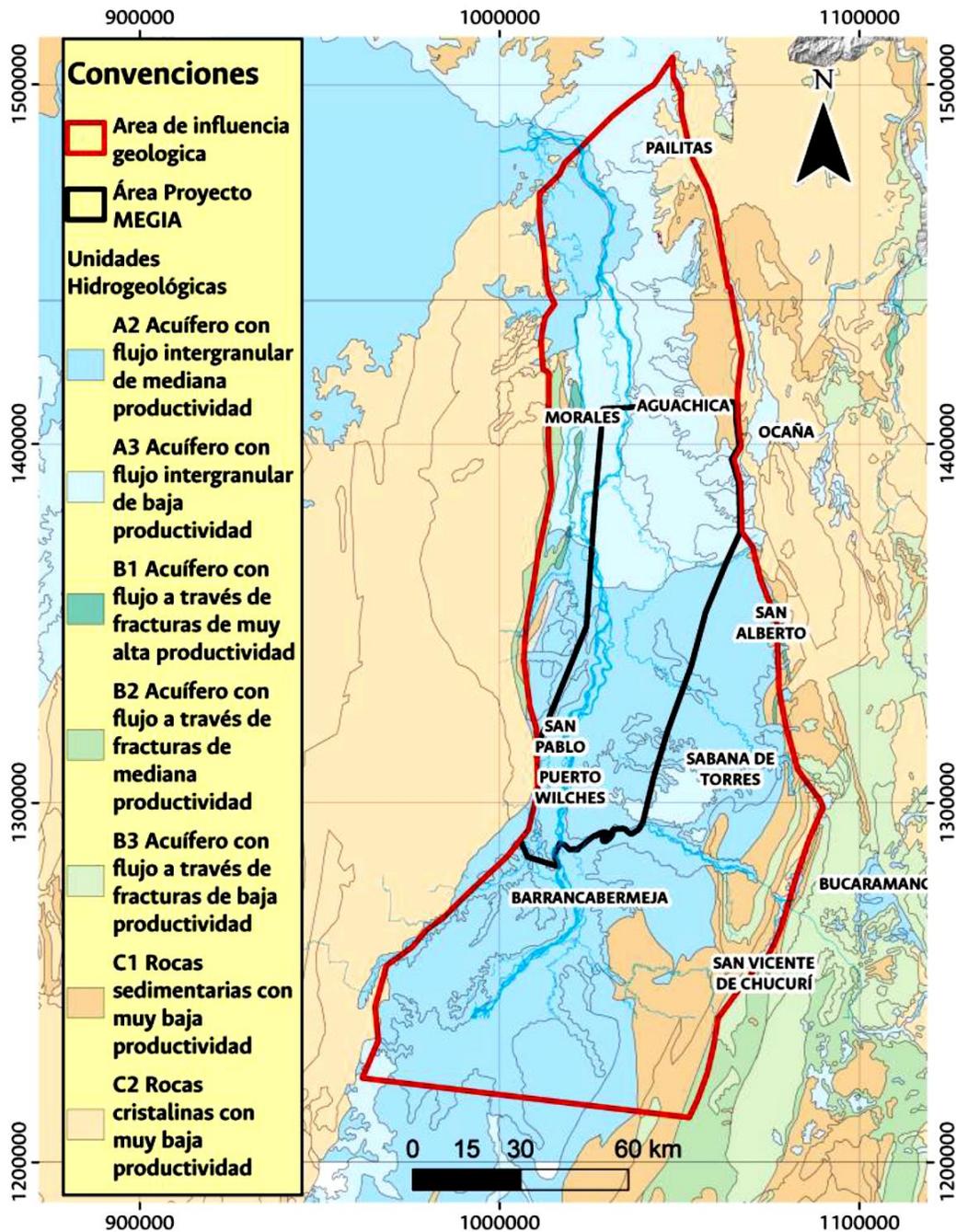


Figura 2-6. Mapa hidrogeológico del AE MEGIA. Tomado de (Angel-Martínez et al., 2020)

## 2.3 Contexto ambiental

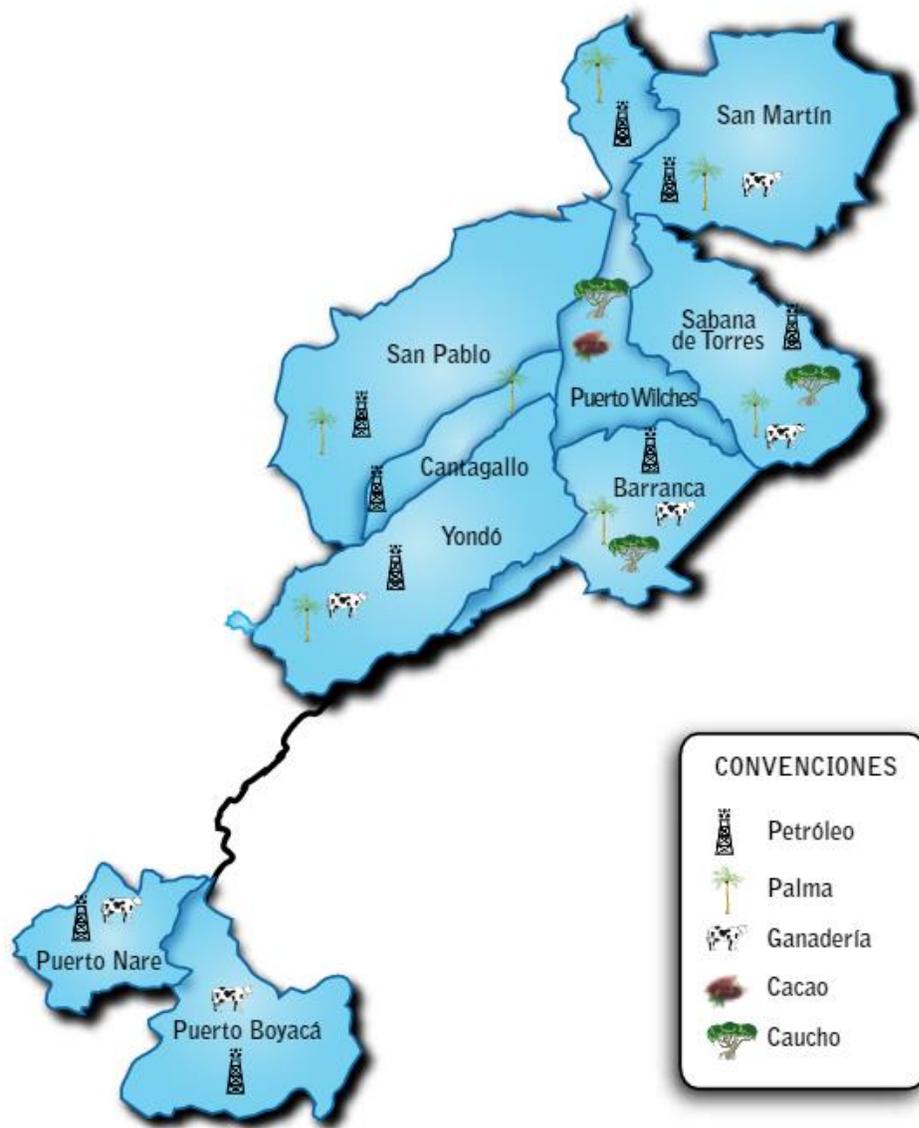
De manera general, los temas indispensables para tener un conocimiento adecuado del contexto ambiental de esta región están ligados a sus actividades económicas, donde prima la industria de exploración y producción de hidrocarburos que aporta al menos un 70% de petróleo del país, fundamental en el desarrollo de la región. Después, se destaca un amplio uso de suelos agrícolas con cultivos de carácter permanente como la palma y el cacao, cultivos de carácter transitorio como el maíz y el arroz y, en menor medida, uso ganadero. Todos estos sectores muestran el uso intensivo de recursos naturales de la región y la gran presión que se ejerce sobre el recurso acuífero necesario para el desarrollo de cada una de las actividades (Mahecha, 2019; Pico, 2016; PNUD, 2014).

Por lo anterior, esta revisión está orientada al uso del agua, la explotación de hidrocarburos y al sector agrícola, en los dos departamentos principales que conforman la región de interés, a saber, Santander y Cesar. Siendo importante para el estudio ya que, el papel de estos sectores en la demanda del agua y como fuentes de esta, posterior a su uso, pueden generar distintos aportes de carbono orgánico e inorgánico al sistema de aguas subterráneo de la región y, así mismo, incidir en la variación de los valores isotópicos.

En el Magdalena Medio, se encuentran nueve municipios priorizados para el análisis de este ámbito, los cuales son Barrancabermeja, Puerto Wilches, Sabana de Torres, Puerto Nare, Cantagallo, San Pablo, San Martín, Puerto Boyacá y Yondó. De estos municipios, Puerto Nare y Puerto Boyacá se encuentran fuera del área de estudio, pero es de utilidad conocer la gestión de uso y explotación de los recursos naturales ya que se encuentran previos a la zona de estudio de acuerdo con la dirección de flujo del agua y podrían estar aportando distintas características al agua de la región. Mientras que, las poblaciones al occidente del Río Magdalena no son de interés, a excepción de algunos puntos de muestreo ubicados en este margen del Río Magdalena (PNUD, 2014).

En el sector agrícola predomina el cultivo de palma de aceite, principalmente en los municipios Sabana de Torres, Puerto Wilches y San Martín y en menor medida los cultivos de caucho y cacao. Aunque también es de gran importancia el cultivo de yuca, plátano, frutas y aguacate, motores de la economía campesina. En Puerto Nare y Puerto Boyacá, predominan más los usos de suelos para ganadería (PNUD, 2014).

En la **Figura 2-7** se puede observar una descripción gráfica de las industrias predominantes en los municipios priorizados.



**Figura 2-7.** Mapa de la industria en el Magdalena Medio. Tomado de (PNUD, 2014)

A continuación, se detalla el impacto que ha tenido en la región la industria petrolera y la agricultura, adicionando al análisis el sur del departamento del Cesar, dado que la zona de estudio incluye al municipio de Aguachica.

### 2.3.1 Explotación petrolera

- *Influencia económica del sector petrolero en el país*

El petróleo es fundamental para el equilibrio fiscal del país. Así, cuando se tienen precios favorables, el estado obtiene un ingreso sustancial (Mahecha, 2019).

El país ha presentado un crecimiento promedio anual de 3,82% en los últimos 17 años, desacelerándose en años recientes producto de la dependencia del país con respecto a los cambios de las condiciones económicas tanto en Estados Unidos como en Europa. Si bien Colombia no es considerada una economía petrolera, igualmente es influenciada por las fluctuaciones, como, por ejemplo, en 2013 cuando se presentó un repunte en los precios de petróleo y se observó una mejora en las finanzas de Colombia. En la mitad del siglo anterior e inicios de este, el país pasó de ser un importador neto a ser un exportador, manteniéndose débilmente en esta condición, pues se presenta un agotamiento en los yacimientos existentes y pocos descubrimientos económicamente viables (Martinez-Bernal et al., 2020).

Si bien el PIB colombiano no depende sustancialmente de un solo sector económico, teniendo aportes individuales que no sobrepasan el 20%. El sector de hidrocarburos desde el 2008 ha tenido un crecimiento mayor que el PIB total desde el 2008 con valores de 7,1% anual, mientras que el PIB lo hacía a un ritmo de 4.8%, logrando aportar entre un 5 a 6% al PIB (Martinez-Bernal et al., 2020). El impacto de este sector en el resto de la economía integra varios factores, teniendo efectos directos e indirectos asociados a los requerimientos propios del sector para suplir la demanda, el impacto sobre la producción de los proveedores directos del sector, el efecto generado cuando se paga por los servicios laborales, entre otros (Martinez-Bernal et al., 2020).

- *Influencia en el VMM*

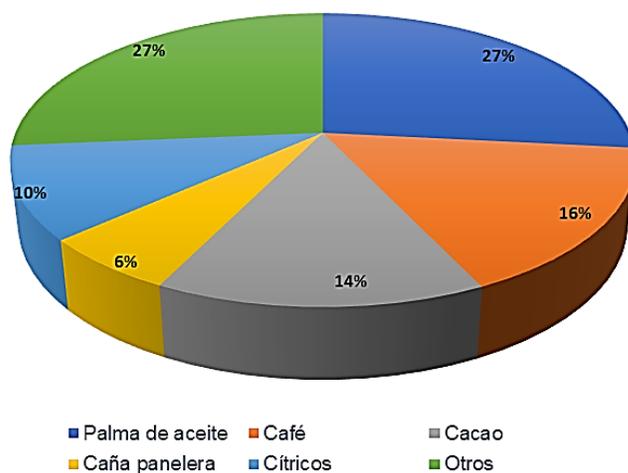
El desarrollo del municipio de Barrancabermeja ha estado muy ligado a la actividad petrolera en Colombia como pionero de ésta. Así mismo, la región está ampliamente involucrada con esta actividad (Mahecha, 2019). El Valle del Magdalena ha sido una vía de acceso natural hacia el interior del país en el sentido norte-sur, por este río se movilizaban mercancías y personas, aun actualmente de acuerdo con (Mintransporte,

2017) en la cuenca del Río Magdalena se genera el 80% del PIB de Colombia, siendo este río una alternativa eficiente de transporte.

En esta región el petróleo ha jugado un papel bastante importante en la configuración territorial. Así, en Barrancabermeja se ha consolidado un nodo económico y de desarrollo vital alrededor de la extracción de hidrocarburos, al igual que los municipios de sus alrededores, dentro de los que se incluyen *Puerto Wilches*, *San Martín*, *Sabana de Torres*, *San Pablo*, *Cantagallo*, *Yondó* y más al sur *Puerto Nare* y *Puerto Boyacá*. Promoviendo el interés de capital nacional y extranjero, pero además constituyendo una realidad regional alrededor del petróleo. Por lo anterior, en menos de 50 años, Barrancabermeja logró consolidarse como la segunda ciudad más importante de su departamento, así como la más importante de la región del Magdalena Medio (Mahecha, 2019).

### 2.3.2 Sector Agrícola

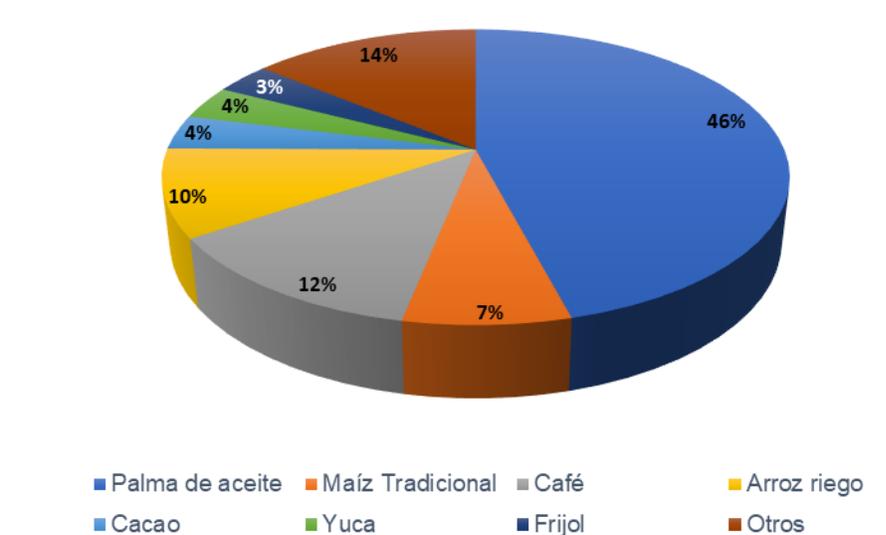
De acuerdo con el portal Agronet (MinAgricultura, 2021) en el departamento de Santander predominan los cultivos de palma, café y cacao (**Figura 2-8**), con un leve aumento en el cultivo de palma entre 2012 y 2015 (Minagricultura, 2015b).



**Figura 2-8.** Estadísticas al año 2019 de área cosechada por cultivo en Santander (Minagricultura, 2019)

El cultivo de palma se destaca en Puerto Wilches y Sabana de Torres, teniendo un poco menos de influencia en Barrancabermeja, donde también se cultiva el cacao. La caña panelera y el cultivo de café, en cambio no son de importancia en estos municipios. Así, comparando la variación anual, se observa que en 2019 hay un aumento en la predominancia de la siembra de palma, mientras que el cacao se mantiene constante (Minagricultura, 2019).

En el caso del departamento del Cesar, las estadísticas en cambio muestran una predominancia bastante notoria de los cultivos de palma (**Figura 2-9**).



**Figura 2-9.** Estadísticas al año 2019 de área cosechada por cultivo en el Cesar - (Minagricultura, 2019)

A 2015 los cultivos de palma de aceite, maíz, café y arroz, tienen predominancia en la zona manteniéndose constante en el caso de la palma y el café, pero presentando una disminución leve en cuanto a área cultivada, siendo más marcada en producción para el maíz (Minagricultura, 2015a). Tendencia que se confirma con los datos del portal Agronet (MinAgricultura, 2021), pues aumenta la predominancia del cultivo de palma, mientras que en los cultivos de maíz y café se presenta una leve tendencia a la baja.

En los municipios de interés, la predominancia de cultivos se da de la siguiente manera, en San Alberto se destaca la palma, en San Martín resalta el cultivo de arroz mecanizado y de palma, mientras que en Aguachica se cultiva más el maíz. El café tiene más bien baja

presencia, en las tres zonas. De acuerdo con lo anterior, los cultivos que predominan en la zona de interés son palma en casi toda el área, cacao al sur y arroz y maíz al norte.

### 2.3.3 Uso del agua

Además del uso del agua asociado a las actividades productivas en la región, es importante analizar el sector de acueducto y alcantarillado. Para el año 2015, la cobertura de este servicio público se encontraba en 86 a 96% en el caso de vivienda urbana, mientras que para la vivienda rural era cercano a 50%. En la zona de interés la demanda del sector doméstico corresponde al 1,6% (Arenas-Bautista et al., 2020).

La importancia de conocer esta cobertura radica en que cuando no se tiene acceso a agua potable, los habitantes pueden hacer aljibes y pozos de captación de agua subterránea para suplir sus necesidades, pero debido a lo rudimentario que implica la fabricación artesanal de estos puntos y la gestión regular de los desechos, genera vulnerabilidad de contaminación en el recurso subterráneo. (Arenas-Bautista et al., 2020).

En el AIH la mayor demanda se da por parte del sector agrícola, con un uso del 96% de la demanda total generada, Así el 80% de la demanda del sector agrícola se asocia al uso potencial de riego en los municipios que se encuentran en la ribera del Río Magdalena. En el análisis municipal destacan los requerimientos de Puerto Wilches y San Vicente de Chucurí, donde predomina el sector de hidrocarburos. Sin embargo, para la región el valor de la demanda hídrica de los hidrocarburos es de 0,9% (Arenas-Bautista et al., 2020).

La importancia de conocer el contexto ambiental de la zona radica en los variados factores que influyen en la evolución del agua, siendo claves:

- *El intenso uso del suelo y el agua por parte del sector agrícola;* aumentando la vulnerabilidad de contaminación de los cuerpos de agua subterránea de la zona pudiendo modificar la evolución del agua con aportes en zonas de recarga y a través del suelo, pero también porque dadas las dimensiones de las áreas cultivadas, los tipos de plantas y su ciclo fotosintético se espera una modificación

de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  en zonas donde predomine la interacción con el suelo o evolución de sistema abierto.

- *La predominancia de la industria petrolera*; aunque no utiliza tan intensamente el recurso acuífero, las probabilidades de contaminación o presencia de hidrocarburos en el agua superficial y subterránea son elevadas, no solo por la explotación, sino por las condiciones naturales y la alta ocurrencia de reservorios productivos en la zona. Esto puede generar cambios en la evolución del acuífero, afectando su composición fisicoquímica y la dinámica de los microorganismos y finalmente generando aportes de distintos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  al DIC.

## 2.4 Contexto hidroquímico

Se hizo una descripción primaria, del contexto hidroquímico actual, basada en la recopilación de información secundaria y los resultados de las dos campañas de campo realizadas en el 2020 por el proyecto MEGIA, cuya información se encuentra recopilada y analizada en el informe del producto 07 (Grupo de Investigación HYDS, 2021a), donde está la información primaria y parte del producto 09 (Grupo de Investigación HYDS, 2021b) que corresponde al modelo hidrodinámico y del producto 02 que contiene toda la información secundaria (MEGIA, 2020), para tener un conocimiento general e integral de las condiciones de área en la que se hizo el análisis isotópico.

### 2.4.1 Caracterización fisicoquímica en campo

En cuanto a los análisis en campo los parámetros de relevancia son temperatura, pH y en menor medida la conductividad. La temperatura ejerce un importante control termodinámico en reacciones geoquímicas y solubilidad mineral. Mientras que el pH (logaritmo negativo de la actividad de ion hidrógeno) está involucrado en la mayoría de las reacciones geoquímicas. Estos parámetros pueden sufrir cambios significativos desde la preservación de la muestra, por lo que deben realizarse en campo. Por otra parte, la conductividad es la medida de la capacidad de un material para dejar pasar corriente eléctrica siendo un parámetro importante en las transformaciones biogeoquímicas de

metales traza y nutrientes. También puede relacionarse con el tiempo de tránsito del agua, debido a la interacción y disolución de minerales de las rocas, sin embargo, es un parámetro más estable que puede ser medido después (Clark, 2015).

De acuerdo con (Grupo de Investigación HYDS, 2021a) y la información secundaria, la temperatura en el 92% de los puntos monitoreados fluctúa entre los 25-33°C con una media de 30,3°C y una desviación de  $\pm 4,0$  °C, indicando baja variación en la zona de estudio. No se encontró correlación o tendencia definida entre temperatura y profundidad, pudiendo ser resultado, también, de la poca profundidad en los pozos monitoreados. Por su parte, el pH de la zona se encuentra principalmente, con un 74% de las muestras analizadas, en un intervalo entre los valores 5,0 - 7,5; mientras que el 8% de las muestras contienen pH inferiores a 5, y el 24 % restante corresponde a puntos con pH superiores a 7,5. Los valores de pH indican homogeneidad en cuanto a la acidez de las aguas monitoreadas, así como la agrupación de los puntos con registros ácidos inferiores a 5 en el sector comprendido entre los municipios de Sabana de Torres, Puerto Wilches y Barrancabermeja, teniendo mayor condicionamiento por su ubicación geográfica que por su profundidad (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

La conductividad en la mayoría de las muestras está en el intervalo de 0 a 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  indicando tiempo de tránsito relativamente cortos y recargas de los acuíferos por aguas de precipitación reciente para puntos de muestreo de agua subterránea. El agua lluvia presenta tendencia a conductividades bajas. En la zona norte se aprecia una tendencia de aumento de conductividad en el sentido SW-NE, planteando una dirección de flujo y la posible existencia de una zona de recarga hídrica regional en la cordillera oriental. Mientras que, en la zona sur, cerca de los municipios de Cantagallo, Puerto Wilches y Sabana de Torres los valores de conductividad (inferiores a 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), pueden estar más relacionados con la proximidad de dichos puntos a la confluencia de los ríos Sogamoso y Magdalena, propiciando zonas de recarga local (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

De acuerdo con la información secundaria, el comportamiento geoquímico del agua está definido por el Grupo Real. Mientras en el sector de los ríos Sogamoso, Lebrija y Magdalena hay influencia de los depósitos aluviales con pH básicos y conductividades altas como resultado de procesos de meteorización originados por estas corrientes superficiales, la zona sur se diferencia en el sector de Sabana de Torres hacia Puerto

Wilches, por una mayor cobertura de vegetación, pH ácidos y conductividades bajas. Comportamiento contrario al que se observa hacia San Alberto, San Martín y Aguachica donde disminuye la cobertura de vegetación y aumentan los pH y las conductividades. (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

### **2.4.2 Calidad del agua subterránea**

El VMM, habitado por un millón de personas aproximadamente, tiene la explotación de los acuíferos como una de las fuentes principales para el abastecimiento de agua en zona rural y urbana con fines agrícolas e industriales. La construcción de pozos es bastante común y se posicionan por su uso como fuentes multiusos, por lo que la calidad del agua debe garantizar su explotación segura ajustándose a los estándares más exigentes aplicables, que son, de acuerdo con la legislación colombiana, aquellos establecidos para el consumo humano en el decreto 1076 del 2015 (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015).

En general, y de acuerdo con la información secundaria (MEGIA, 2020), hay presencia de contaminación a nivel regional, con focos principales en los municipios de Barrancabermeja, Puerto Wilches, San Alberto, San Martín y Aguachica. Los 5 principales factores de riesgo identificados son: coliformes, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), fósforo, grasas y aceites, y sulfuros (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

La presencia de contaminación microbiológica indica permeación de las aguas residuales de uso doméstico y agropecuario en el acuífero explotado como consecuencia de la falta de infraestructura de alcantarillado en la región, la falta de planeación en el diseño de los pozos y el inadecuado manejo de las aguas residuales (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

Las fuentes de contaminación de HAP son principalmente antropogénicas derivadas de actividades industriales-mineras. En las campañas de muestreo realizadas en el proyecto MEGIA se obtuvo que un 20% de las muestras pudieron ser procesadas para la información primaria, de las cuales el 95-99% presentaron este tipo de contaminación (superando los límites de cuantificación de 1,3 µg/L). Coincidiendo con la información secundaria y resaltando contaminación regional, por lo que este parámetro queda

considerado como un riesgo explícito y potencial dada su alta toxicidad (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

En el caso de la presencia de fósforo en el agua, el 100% de los datos viables de la información primaria sobrepasan el límite seguro para el consumo humano establecido por la EPA ( $> 0,1 \text{ mg/L}$ ). Provieniendo principalmente de vertimientos domésticos y agrícolas, se asocia especialmente al uso y mal manejo de detergentes, fertilizantes y pesticidas (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

Por otra parte, con respecto a las grasas y aceites, en la información primaria no es posible determinar este criterio, pero, teniendo en cuenta la información secundaria se considera factible la presencia de este tipo de contaminantes a nivel regional, donde se encuentra que la mayor parte de la contaminación está focalizada en zonas específicas próximas o coexistentes con campos de explotación petrolera y centros poblados (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

Por último, la presencia probable de sulfuro como  $\text{H}_2\text{S}$ , en la zona es un factor de riesgo estético que le da mal olor y sabor al agua. Químicamente la presencia de sulfuros indica entornos empobrecidos en oxígeno disuelto, ocurrencia de procesos de reducción de sulfatos, actividad microbológica, estabilización de metales blandos en solución y corrosión de tuberías. La fuente de contaminación se debe probablemente a la disolución de piritas y yesos liberados al agua producto de la minería y a la descomposición de materia orgánica en condición anóxica (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

Adicionalmente la información secundaria identifica otros factores de riesgo adicionales que deben ser considerados como una amenaza potencial, los cuales incluyen: BTEX, no metales (arsénico), metales (aluminio, vanadio, hierro) y metales pesados (níquel, plata, cadmio, bario, mercurio y plomo) (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

En la zona, el mayor factor de riesgo químico son las actividades ligadas a la industria petrolera y minera (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

### 2.4.3 Hidrogeoquímica

Respecto a la hidrogeoquímica se destaca la relación directa entre las concentraciones de sodio, calcio y bicarbonato con la conductividad eléctrica. Los sulfatos presentes en la zona norte muestran buena correlación con el calcio mientras que en la zona sur la correlación es más significativa con la presencia del sodio. Los nitratos en la zona norte se relacionan de forma directa con la presencia de potasio y cloro sugiriendo actividad antropogénica, contaminación agrícola o posibles filtraciones de aguas residuales que además coincide con la contaminación microbiológica en la zona (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

La región suroccidental de la zona probablemente contiene minerales poco meteorizados y fácilmente lavables que son expuestos al agua por la actividad humana o cambios estructurales recientes. En esta región, la presencia de hierro y sulfatos concentrados en la zona puede deberse a mineralizaciones de pirita o yesos y óxidos de hierro, siendo producto de un ambiente reductor. En sectores de menor energía o mayor profundidad este ambiente propicia la reducción de sulfatos a sulfuros y la disminución en la concentración regional de azufre (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

- *Clasificación de tipos de agua según análisis información secundaria*

De acuerdo con las características de las muestras de agua en cada zona, se puede hacer una clasificación en 3 grupos, con cualidades fisicoquímicas predominantes resumidas en la **Tabla 2-1**.

**Tabla 2-1.** Características fisicoquímicas predominantes en la zona de acuerdo con la información secundaria (MEGIA, 2020)

Característica	GRUPO		
	1	2	3
<b>Ubicación</b>	Principalmente pozos, pero se distribuye por toda la zona	Sur (presentando evolución hacia el norte)	Norte

<b>Iones mayoritarios</b>	Bicarbonato, calcio	Bicarbonato, sodio/potasio	Bicarbonato, calcio
<b>Enriquecimiento mineral*</b>	Alto	Bajo	Bajo
<b>posible procedencia</b>	Interacción agua-roca	Influencia de precipitación	Interacción agua-roca
<b>Tiempos de tránsito*</b>	Alto	Bajo	medio-alto
<b>Posibles asociaciones</b>	disolución de pirita	Cl <sup>-</sup> producto de precipitación (lluvia)	$\text{HCO}_3^-$ , $\text{Ca}^{2+}$ y $\text{Mg}^{2+}$ , disolución de dolomita y calcita o a partir de los abanicos por fuertes procesos de meteorización

\*Atributos relativos dados por comparación

### ▪ *CAMPAÑA I*

Esta campaña se realizó en época de estiaje en marzo del 2020. En el área de estudio el agua es de tipo bicarbonatada sódica y bicarbonatada cálcica (**Tabla 2-2**), que se puede asociar con la fuerte meteorización de los abanicos, lo que aumenta de forma natural el pH como se observa en la zona norte.

**Tabla 2-2.** Agrupación Campaña I según características fisicoquímicas principales (Grupo de Investigación HYDS, 2021b)

Característica	GRUPO						
	1	2	3	4	5	6	7
Ubicación					Meseta de San Rafael		

Característica	GRUPO						
	1	2	3	4	5	6	7
	En toda la zona, con mayor presencia hacia Aguachica	Entre el río Lebrija y quebrada Torcoroma	Hacia el Piedemonte	Al norte de la quebrada Torcoroma	Al oriente, Sobre Grupo Real U4	Al occidente, sobre Grupo Real hacia depósitos aluviales	Sur del Río Sogamoso, sobre Grupo Real U1-U2
<b>N. muestras</b>	9	23	24	33	5	19	5
<b>Iones mayoritarios</b>	Bicarbonato + sodio	Bicarbonato + sodio	Bicarbonato + calcio	Bicarbonato + sodio	Cloruro + sodio	Bicarbonato + calcio	Bicarbonato + sodio + potasio
<b>Enriquecimiento mineral*</b>	---	bajo	medio	alto	muy bajo	bajo	Alto
<b>Otras características químicas asociadas</b>	Mayor concentración promedio de Cl <sup>-</sup>	Altas concentraciones HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y Ca <sup>2+</sup>	predominancia de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , y aumento de pH	Altas concentraciones HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y Na <sup>+</sup>	---	Menor concentración de iones	Mayores concentraciones promedio de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>Posibles asociaciones</b>	contaminación antrópica y procesos de alteración potásica.	procesos de alteración potásica con intercambio de cationes	Alto tiempo de tránsito. Meteorización de materiales calcáreos, aporte de pirita de materiales vulcano-sedimentarios.	procesos de alteración potásica con intercambio de cationes, influencia de lluvia	agua meteorica con tiempos cortos de tránsito sobre la meseta de San Rafael (Real U4).	procesos de interacción meteorización de feldespatos e intercambio catiónico. Corto tiempo de tránsito	Aporte de materiales cretácicos, pozos de profundidad 40 a 70 m, asociado a tiempos de tránsito

\*Atributos relativos dados por comparación

## • CAMPAÑA II

Esta campaña se realizó durante la época de lluvia, se analizaron 179 muestras de las que se destaca la toma de muestras de pozos abastecedores de la industria petrolera (ABAS), con profundidades de hasta 350 m. Al sur, en la Meseta de San Rafael se observa una menor mineralización hacia la cordillera, y al norte se observa un mayor enriquecimiento mineral donde predominan aguas de tipo bicarbonatada sódica y cálcica (

**Figura 2-10).** En la (Tabla 2-3) se encuentran consignadas las demás características principales.

**Tabla 2-3.** Agrupación Campaña II según características fisicoquímicas principales (Grupo de Investigación HYDS, 2021b)

Característica	GRUPO						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>Ubicación</b>	Meseta San Rafael y algunas en Aguachica y Puerto Wilches	Entre Río Lebrija y quebrada Torcoroma	Al sur del río Sogamoso sobre las unidades U1 y U2	Entre quebradas Santos Gutiérrez y Torcoroma	Distribuidos por toda la zona	Norte, Aguachica	Norte de Meseta San Rafael
<b>Profundidad de pozos promedio</b>	Aljibes y pozos hasta 120 m	Desde superficial es a 100 m	Mayor que el resto de 80 m en adelante	Tiene ABAs, Chiquita y hacia Puerto Wilches	Principalmente las muestras superficiales	Agrupación de pozos que captan de U1 y U2, incluyendo ABAS	50 m
<b>Iones mayoritarios</b>	Bicarbonato + sodio	bicarbonato	Cloruro+ sodio	bicarbonato + calcio	bicarbonato + calcio	Bicarbonato + sodio	bicarbonato
<b>Enriquecimiento mineral*</b>	Bajo	---	Alta (la mayor del área)	---	Bajo, aumenta $\text{Na}^+$ hacia grupo 3	mayores concentraciones de sodio y potasio que el grupo 2	---
<b>Posibles asociaciones</b>	Lluvias (asociada al Cl)	---	procesos de alteración potásica en el sector norte, Mayor tránsito	Influencia o conexiones con agua recién precipitada, poco tránsito	---	Lavado de materiales cretácicos. Alteración potásica al norte. Influencia de la lluvia (asociada al Cl)	---

\*Atributos relativos dados por comparación

No presentan facies químicas definidas, sin embargo, se dan características comunes con la campaña I como la meteorización de silicatos, proceso predominante en la zona de estudio. Al igual que en la época de estiaje, es posible identificar una zona de mayor mineralización sobre las unidades del Grupo Real al sur del Río Sogamoso, sugiriendo

conexiones con los materiales cretácicos de la cordillera oriental. Se identifica al sur una zona de recarga y menor mineralización hacia la meseta de San Rafael, no obstante, hacia el sector de Aguachica como resultados de las fuertes precipitaciones que se dan en la época, se observan muestras de baja mineralización y una mezcla de aguas sobre los depósitos recientes, todas bicarbonatadas, entre cálcicas y sódicas evolucionando en dirección sur-norte (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

#### 2.4.4 Isótopos

- *Línea meteórica local*

Globalmente se cuenta con una línea meteórica propuesta por (Craig, 1961) y que define la relación entre el  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$  en el agua fresca alrededor del mundo como:

$$\delta^2H = 8\delta^{18}O + 10 \text{‰} \text{ en estándar SMOW} \quad \text{Ec. 2-1.}$$

En la campaña II, se tomaron 100 muestras para análisis de isótopos del agua (D y  $^{18}\text{O}$ ), y junto con los análisis de una tercera campaña, se construyó una línea meteórica local, a partir de las muestras de lluvia en la zona de estudio (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

$$\delta^2H = 8.19\delta^{18}O + 13.17 \text{‰} \quad \text{Ec. 2-2.}$$

Encontrando un efecto de continentalidad, teniendo un mayor fraccionamiento en ambas especies isotópicas para la zona sur del proyecto (Grupo de Investigación HYDS, 2021b). Coincidiendo con la pendiente de la línea meteórica presentada en Bucaramanga por (Gomez et al., 2015): Coincidiendo con la pendiente de la línea meteórica presentada en Bucaramanga por (Gomez et al., 2015):

$$\delta^2H = 8.195\delta^{18}O + 18.81 \text{‰} \quad \text{Ec. 2-3.}$$

- *Isótopos de estroncio ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )*

Debido a sus limitadas fuentes naturales (minerales y vapores marino), su relación isotópica puede ser utilizada como trazador, permitiendo identificar la fuente probable que

aporta el estroncio, los procesos de meteorización y trayectoria seguidas por el agua desde la inclusión del elemento. La relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  fue analizada en la campaña de campo II en 11 muestras colectadas en los pozos abastecedores de Ecopetrol (ABAs) con profundidades mayores a los 250 m (excepto Chiquita con 185 m). Los resultados varían entre 0.7047 y 0.7132, reportando los valores más altos en los pozos Lizama, Santos 6, Chiquita y ABA 4, localizados sobre el Grupo Real, hacia la cordillera oriental (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

### 2.4.5 Contexto hidrodinámico

#### ▪ *Interacción agua superficial – agua subterránea*

De acuerdo con los resultados de isotopía ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ ) y la estacionalidad de precipitación, no se encuentra un comportamiento uniforme en el área, coincidiendo con la alta heterogeneidad y dinámicas complejas que se presentan asociadas al Río Magdalena y sus ciénagas. Se definen algunos comportamientos característicos a nivel local, por ejemplo, los pozos en la Meseta de San Rafael no muestran conexión entre ellos, sin embargo, hacia los depósitos recientes y alejándose de la cordillera se sugiere conexión con mayores tiempos de tránsito (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

Así, hay muestras de pozos y pozos profundos (con profundidades menores y mayores a 80 m) que sugieren tiempos de tránsito mayores y poca influencia de la estacionalidad de la precipitación, mientras otras muestras de pozos sugirieren tiempos de tránsito cortos y una fuerte conexión con el sistema superficial e influencia de la recarga. El tiempo de tránsito del agua en la zona es del orden de 4 meses (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

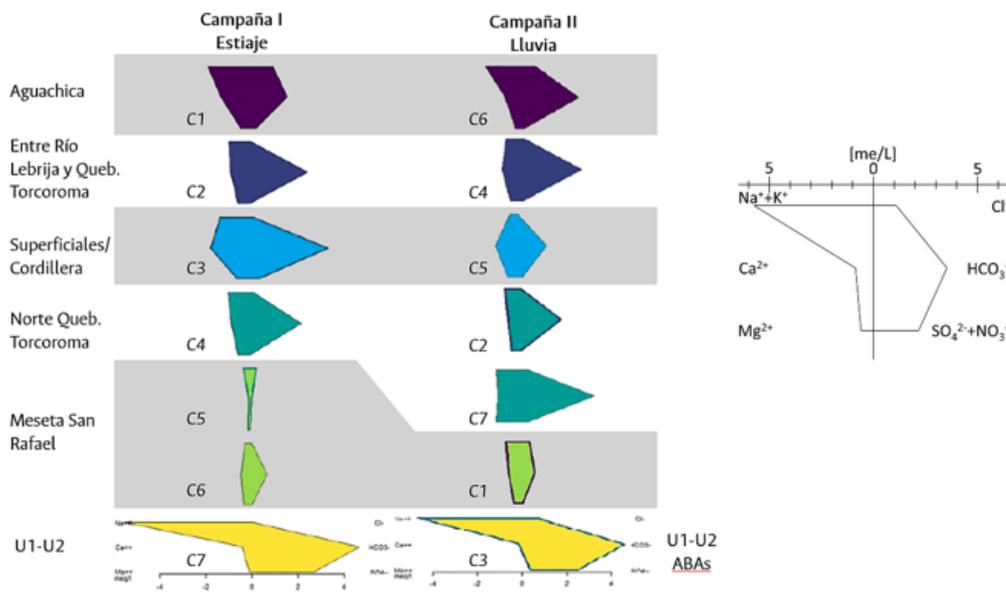
Se observa mayor concentración de iones principales (sólidos solubles disueltos), en los pozos más profundos y hacia el sector norte producto del mayor tiempo de tránsito subterráneo y la confluencia del flujo regional en la zona. La razón entre la concentración de iones duros  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , frente a los iones blandos  $\text{Na}^{+}$  y  $\text{K}^{+}$ , es mayor en la zona sur lo que sugiere nuevamente tiempos de tránsito subterráneo cortos e interacciones de

recarga y al norte mayor evolución hidrogeoquímica y la relación con procesos de descarga (Grupo de Investigación HYDS, 2021b, 2021a).

▪ *Patrones de Flujo*

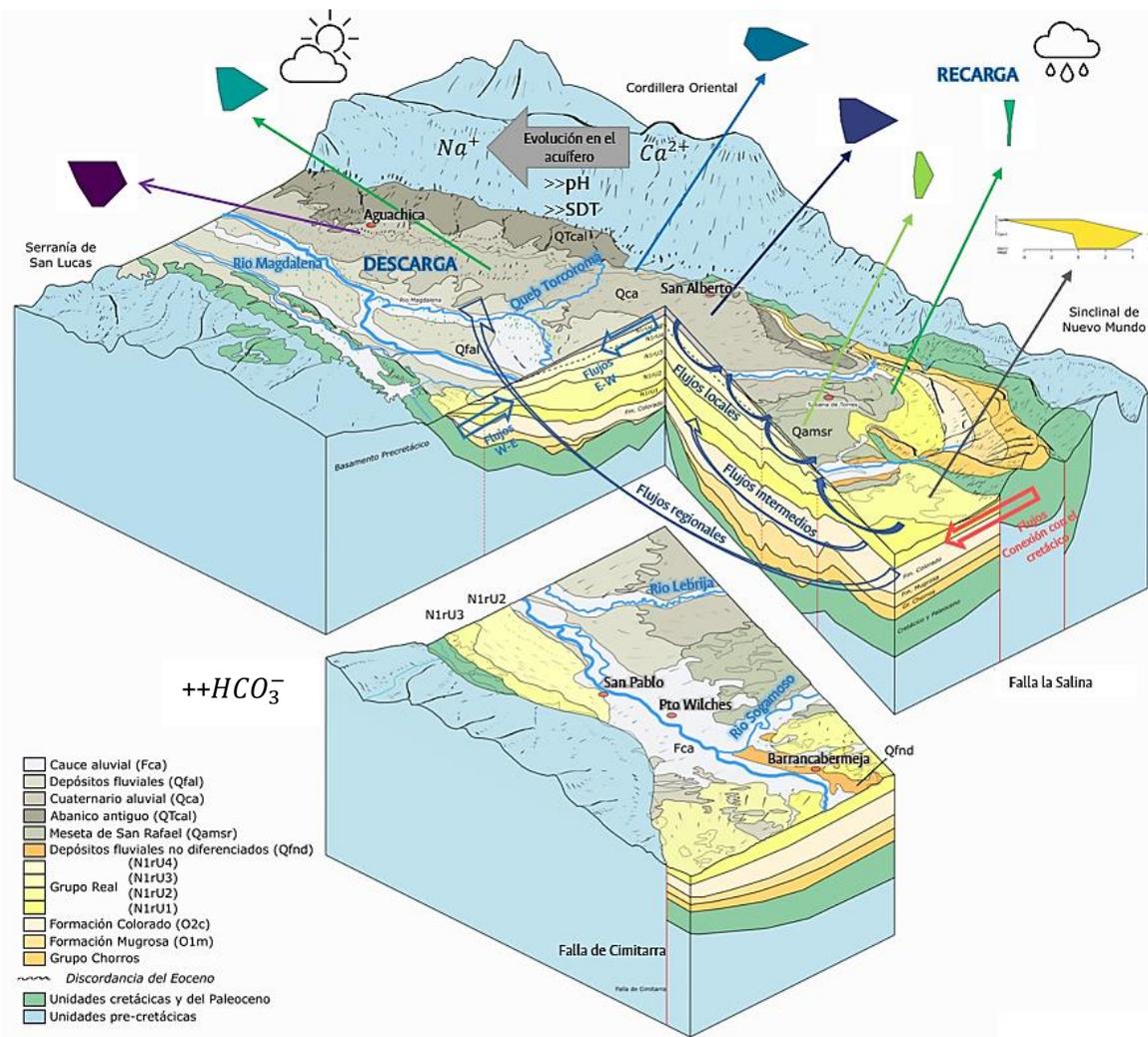
En la zona predomina la heterogeneidad tanto en la composición del agua como en las conexiones locales, debido principalmente a su ambiente de depositación. Se identifican flujos regionales en dirección sur-norte (

**Figura 2-10** y **Figura 2-11**), presentando descarga en las ciénagas. Mientras que localmente se diferencia una zona de recarga hacia la meseta de San Rafael y flujos que van desde la cordillera oriental hacia el Río Magdalena y zonas de descarga en ríos y quebradas (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).



**Figura 2-10.** Comparación de composicional a partir de los diagramas de Stiff<sup>2</sup> para la época de lluvias y la de estiaje. Adaptada de (Grupo de Investigación HYDS, 2021b)

<sup>2</sup> Un diagrama de Stiff es una representación gráfica que permite comparar la composición de los iones principales en el agua (Clark, 2015)



**Figura 2-11.** Diagrama de bloque de la Hidrogeoquímica del Valle Medio del Magdalena. Tomado de (Grupo de Investigación HYDS, 2021b)

También se presentan conexiones con las formaciones cretácicas hacia la cordillera oriental en sentido oriente-occidente, además de tener una fuerte influencia del Río Magdalena y las ciénagas, presenta una evolución del agua controlada por la precipitación, baja mineralización y tiempos cortos de tránsito, que evoluciona hacia el norte en donde aumenta la mineralización, el pH, los sólidos totales disueltos y el agua cambia de tipo cálcica a sódica (Grupo de Investigación HYDS, 2021b).

## 3. Materiales y métodos

### 3.1 Materiales

#### 3.1.1 Muestreo y análisis experimental

Los análisis isotópicos y fisicoquímicos se hicieron a muestras de agua tomadas en el área de estudio, en el periodo comprendido entre el 2 y 12 de noviembre del año 2020, el total de muestras analizadas con cada parámetro de caracterización, se detallan en la **Tabla 3-1**. En el caso de aguas superficiales estas muestras fueron recolectadas directamente y a través de aljibes y pozos construidos en la zona para el agua subterránea. Dentro de los pozos muestreados se encuentran 11 pozos abastecedores de Ecopetrol, siendo los puntos de donde se captó el agua subterránea a niveles más profundos (desde 185 m hasta 385 m).

**Tabla 3-1.** Muestras analizadas en la zona de estudio

Análisis	Análisis de fraccionamiento isotópico					
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$	
Número de muestras	179	94	44	34	11	42

A todas las muestras se les hizo análisis fisicoquímico, comprendiendo caracterización en campo con los parámetros de pH, temperatura y conductividad. En los ensayos de laboratorio se encuentra la caracterización de compuestos orgánicos a partir de los análisis de carbono orgánico total (TOC), grasas y aceites, hidrocarburos totales (HT), BTEX (Benceno, Tolueno, Etil-benceno y Xilenos). Para la caracterización de especies inorgánicas se hizo análisis de metales, aniones y cationes dentro de los que destacan el estroncio y el anión bicarbonato medido como alcalinidad.

Los análisis isotópicos fueron más restringidos dependiendo de las características del punto de muestreo. La toma de muestras para los análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  se distribuyó en toda la zona y a distintas profundidades desde cuerpos de agua superficial, hasta pozos abastecedores. En el caso de los análisis  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  fueron de particular interés, en el caso de los pozos más profundos, ya que el agua ha tenido más posibilidad de interacción con el resto de los componentes de los acuíferos desde la zona de recarga hasta el punto de toma de muestra. En el caso de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  fueron seleccionados únicamente los pozos abastecedores.

Las muestras analizadas se distribuyen en la zona de estudio de acuerdo con el siguiente mapa **Figura 3-1**, cuyas convenciones están en función del análisis diferencial que se le hizo a cada muestra, como fue explicado en el párrafo anterior. La ubicación precisa de cada punto de muestreo, junto con la profundidad y su caracterización se encuentra detallada en el **Anexo A. Localización geográfica y descripción de los puntos muestreados.**

Durante la recolección y preservación de las muestras se siguieron indicaciones para mantenerlas en óptimas condiciones, iniciando por la preparación del material en el laboratorio, la toma adecuada de la muestra, identificación tanto en ubicación como con la medición de parámetros en campo, recepción de la muestra y continuación de la preservación de esta hasta el momento del análisis. La metodología completa se explica a continuación teniendo en cuenta, no solo las indicaciones generales de los laboratorios involucrados, sino también el protocolo dispuesto por el IDEAM (IDEAM et al., 2017) para el monitoreo fisicoquímico e isotópico de agua tanto superficial como subterránea.

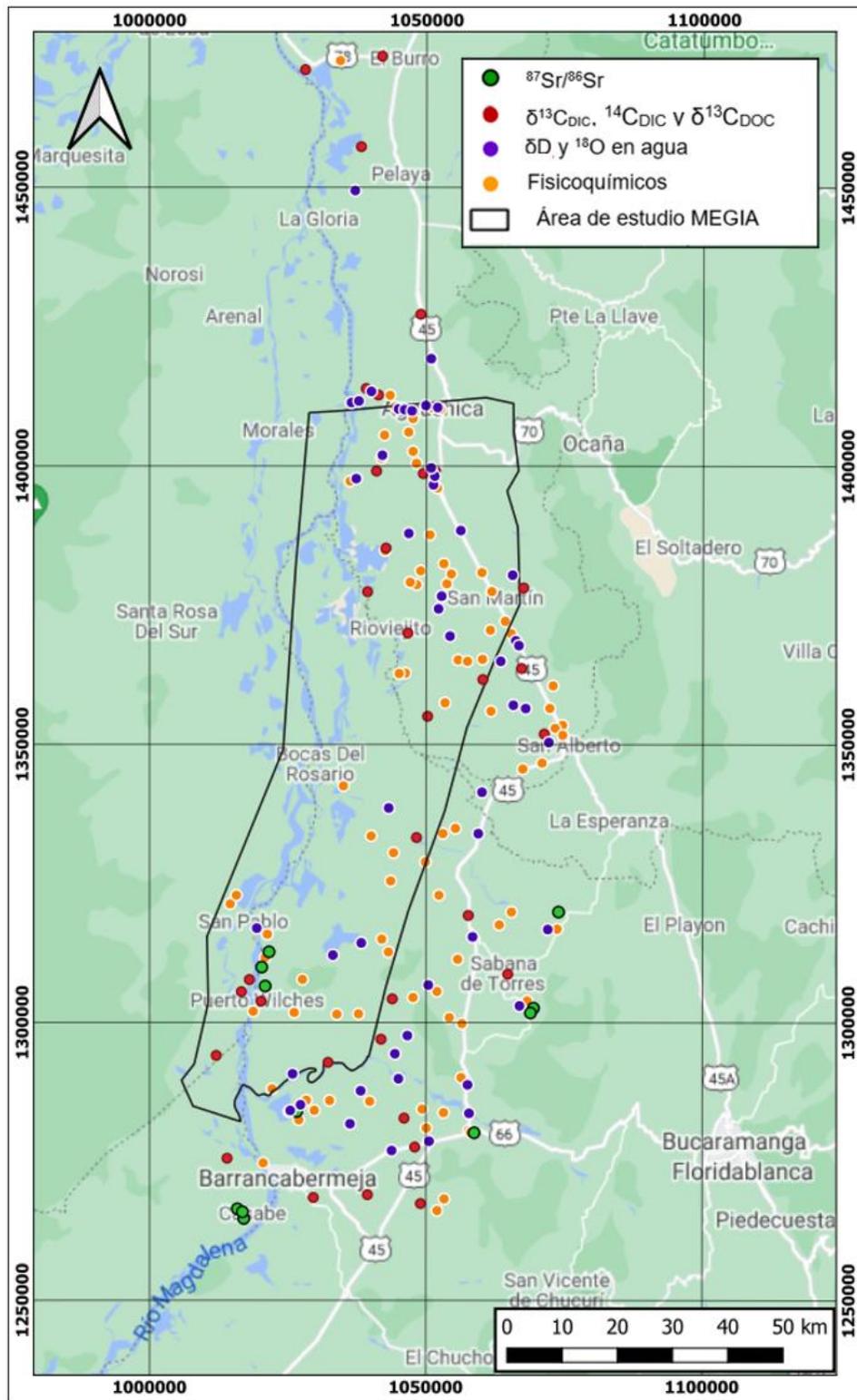


Figura 3-1. Puntos muestreos para isotopía y caracterización físicoquímica.

### ▪ *Preparación de material en laboratorio*

El análisis fisicoquímico fue hecho por el Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA, 2020) de la Universidad Nacional de Colombia, un laboratorio acreditado por el IDEAM y autorizado por la Secretaría de Salud. Mientras que los análisis isotópicos se hicieron en el Environmental Isotope Laboratory en la University of Waterloo (EIL, n.d.). Cada laboratorio tiene indicaciones específicas respecto al tipo de recipiente y preservación requerida para los análisis como se indica a continuación:

#### **Análisis fisicoquímico:**

- Análisis iónico y otras caracterizaciones fisicoquímicas generales: Envase de plástico de 2L
- Análisis de grasas y aceites: Envase de 1 L de vidrio
- Análisis HAP y BTEX: Envase de 500 mL y 250 mL de vidrio ámbar
- Análisis de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Carbono Orgánico Total (TOC): Envase de 500 mL ámbar con 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado para que al momento de adicionar la muestra el pH fuera de 2 o menor.

#### **Análisis isotópico:**

- $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ : Envase de vidrio ámbar de 60 mL
- $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ : Envase de vidrio de 250 mL y 1 L respectivamente, se adicionó 0,2 mL de  $\text{ZnCl}_2$  al 50% por cada 10 mL de volumen de muestra
- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ : Recipientes de 1 L de polietileno de alta densidad (HDPE)

### ▪ *Parámetros medidos en campo*

Son parámetros susceptibles de cambio luego de la preservación y/o transporte de la muestra, entre estos están la temperatura, conductividad, pH y oxígeno disuelto. Primero se georreferencia el punto de muestreo y antes de la toma de muestra se purga todo el material que se encuentre sin preservante, adicionalmente si se trata de un pozo, debe salir agua de la bomba hasta que los parámetros en campo se estabilicen y medir.

### ▪ *Toma, preservación y envío de las muestras*

De acuerdo con el tipo de análisis requerido, las muestras se deben envasar de la siguiente manera:

#### **Análisis fisicoquímico:**

- Análisis iónico, caracterizaciones fisicoquímicas generales, sulfuros y grasas y aceites: Se debe llenar completamente.
- Análisis HAP y BTEX: Llenado completo con adición de ácido ascórbico para el envase de BTEX.
- Análisis de DQO y TOC: El envase no debe ser llenado completamente, sino hasta donde inicia el cuello de este.

#### **Análisis isotópico:**

- $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  en  $\text{H}_2\text{O}$ : Se debe llenar completamente el envase previniendo la formación de burbujas o que quede espacio de cabeza.
- $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ : Llenar los envases correspondientes filtrando con una membrana de 0.2  $\mu\text{m}$  para asegurar su preservación a largos periodos de tiempo.
- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ : Llenar el envase hasta el tope.

Además de la preservación individual todas las muestras fueron llevadas a una temperatura de 4°C con geles refrigerantes inmediatamente y, en la noche, cambiando de geles, se hizo el envío de las muestras tomadas en el día debido a que algunos análisis no revisados en este documento, como los microbiológicos y los SAAM (para detergente) se hacen antes de que pasen las 24 horas de toma de la muestra.

Cuando se envían las muestras se diligencia tanto la cadena de custodia, como la identificación de cada recipiente llenado indicando, la hora, el tipo de punto (pozo, aljibe, manantial, río, ciénaga, quebrada) y modo de muestreo, que en todos los casos fue puntual, además en la cadena de custodia se deben precisar las condiciones climáticas al momento de muestreo, cantidad de recipientes y la localización precisa.

### ▪ *Recepción y preservación de las muestras*

La recepción de las muestras debe ser el día posterior de la toma de estas. Para los análisis fisicoquímicos se identificaron con los códigos correspondientes en el LIA y se priorizaron los

análisis de acuerdo con la estabilidad del analito, así, los más estables son preservados bajo las condiciones recomendadas y se analizan de acuerdo con los tiempos máximos de preservación indicados en los métodos estandarizados para cada tipo de análisis. Para los análisis isotópicos se diligenció la correspondiente cadena de custodia con las características fisicoquímicas indicadas por el EIL y se enviaron las muestras con la preservación correspondiente.

### 3.1.2 Análisis experimental

#### Parámetros medidos en campo

Cada grupo en campo llevó un equipo multiparamétrico con el cual se realizan las mediciones de pH, conductividad y temperatura del agua. Estos equipos fueron facilitados por el LIA.

#### Análisis fisicoquímico

Los métodos de ensayo usados para los parámetros fisicoquímicos evaluados, son en su mayoría métodos estandarizados del manual Standard Methods (Bair et al., 2017), como se encuentra detallado en la **Tabla 3-2**. En el caso de ensayos hechos por método propio, estos se basaron en métodos de ensayo normalizado de los manuales American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) y Water Pollution Control Federation (WPCF) (LIA, 2020).

**Tabla 3-2.** Métodos estandarizados (Bair et al., 2017; LIA, 2020)

<b>Parámetro</b>	<b>Método</b>
Alcalinidad Bicarbonatos	SM 2320 (Indicador)
BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno)	Método propio
Carbono Orgánico Total (TOC)	SM 5310 C
Demanda química de oxígeno (DQO)	SM 5220 C

Estroncio (Sr)	3111B
Grasas y Aceites	SM 5520 B
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	Método propio
Hidrocarburos Totales (HTP)	Método propio
pH	SM 4500 H+B
Temperatura	SM 2550 B

La alcalinidad total y lo correspondiente a la dureza y sulfuros se analizó por volumetría. Los aniones cloruro, sulfato y fluoruro fueron analizados por cromatografía líquida, mientras que los metales se cuantificaron por espectroscopía de absorción atómica (Bair et al., 2017; LIA, 2020). En el caso de las especies orgánicas, las grasas y aceites se hicieron por método de extracción líquido-líquido, en el que los analitos fueron pasados por diferencia de solubilidad entre el agua, donde es prácticamente nula y hexano, en el que es soluble, luego se destila y se cuantifica por gravimetría, o sea, diferencia de peso inicial y final del balón usado. Para los HAP se hace una extracción líquido-líquido, similar a la anterior, pero esta vez el solvente orgánico es diclorometano, al final se concentra a un volumen de 2 mL que se analiza por cromatografía de gases por espectrometría de masas (GC/MS) cuantificando e identificando los compuestos (Bair et al., 2017; LIA, 2020).

En el caso de BTEX se usó el mismo método analítico, pero se omitió el paso de extracción y concentración del analito ya que los límites de detección son de partes por billón ( $\mu\text{g/L}$ ), haciendo posible la lectura directa. Esto se hace usando la técnica “*headspace*” o espacio de cabeza en la que se calienta un volumen de muestra a  $85^\circ\text{C}$  durante 50 min para que haya un equilibrio termodinámico en las fases líquida y de vapor, de esta última se toma un mL que es inyectado y analizado (Bair et al., 2017; LIA, 2020).

### **Análisis isotópico**

El laboratorio EIL sigue rigurosamente procedimientos técnicos cumpliendo con el Control de Calidad de acuerdo con la norma técnica ISO 17025 (ISO/IEC, 2017). Los ensayos realizados fueron análisis de agua en el caso de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  y análisis acuoso para las especies  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las correspondientes especies disueltas (EIL, 2020).

En el caso de los análisis de agua, el fraccionamiento isotópico se mide con respecto a estándares de agua VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) y VSLAP (Vienna Standard Light Antarctic Precipitation). La medición se hizo usando el equipo Liquid Water Isotope Analyser (LWIA), que utiliza la técnica de Espectroscopía de Absorción Láser de Alta Resolución y mide simultáneamente las proporciones de isótopos estables, tales como, Deuterio/Hidrógeno ( $^2\text{H}/\text{H}$ ) y  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  en muestras de agua líquida con una salinidad inferior al 4%, calculando las relaciones isotópicas en función de la frecuencia de vibración y la absorbancia de cada especie molecular, de acuerdo con los isótopos que la conformen. Con esta técnica y equipo utilizados los resultados tienen precisiones ( $2\sigma$ ) de  $\delta^2\text{H} = \pm 0.8 \text{ ‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = \pm 0.2 \text{ ‰}$ .

Para las especies de carbono, se siguieron distintas técnicas de preparación dependiendo la naturaleza (orgánica o inorgánica, estable o radiactiva). Así en el caso de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , se extrae una alícuota de muestra equivalente a 0,2 mg de carbonato de acuerdo con la concentración suministrada en la cadena de custodia y se inyecta en un vial de borosilicato de 12 mL, lleno de helio. Luego, se inyecta un pequeño volumen de ácido fosfórico al 85% ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y se agitan los frascos con el fin de conseguir una reacción completa en la que el carbono inorgánico pasa en  $\text{CO}_2$  en el espacio de cabeza, luego los viales se colocan en un muestreador automático y son leídos mediante un espectrómetro de masas.

En el caso de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ , la muestra de agua se pone en un vial de 12 mL y se trata con ácido fosfórico y burbujeo con una corriente de helio para eliminar los carbonatos (DIC) generados por disolución de  $\text{CO}_2$ . Después se adiciona persulfato de potasio, se sella la muestra en el vial y se calienta a  $100^\circ\text{C}$ . Durante el calentamiento, el DOC de la muestra es oxidado  $\text{CO}_2$ . Se analiza el  $\text{CO}_2$  de la misma forma que para  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . La variación en los resultados debe ser  $\leq 0,2\text{‰}$ . En el caso de  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  se requieren 3 mg de carbono para el análisis conjunto de  $^{14}\text{C}/\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , se pasa a  $\text{CO}_2$  de la misma manera que para  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , luego se reduce a grafito y se miden en un acelerador Pelletron 1.5SDH-1 (AMS). El acelerador produce mediciones con una precisión del 0,3%.

Para análisis de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , el estroncio purificado se carga en filamentos de renio desgasificados, se ioniza y analiza  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  utilizando un espectrómetro de masas de ionización térmica Thermo-Finnegan Triton (TIMS). La variación en los resultados de Estroncio aceptable es de  $\pm 0,000015$  (EIL, 2020)

## 3.2 Métodos de análisis de datos

Los cálculos fueron hechos en hojas de cálculo del programa Microsoft Excel. Para las gráficas se utilizó el conjunto de programas integrado en R mediante la interfaz RStudio, un entorno de desarrollo integrado (IDE) y el paquete de visualización de datos “ggplot2”. Para la homogenización de escalas y comparación entre distintas especies químicas los datos del anexo **Anexo B. Análisis fisicoquímicos e isotópicos del agua en el Valle Medio del Magdalena** se presenta en miliequivalente por litro (meq/L) o milimol por litro (mmol/L), aún cuando en la tabla del anexo se encuentra tal cual como los valores reportados por cada laboratorio, para efectos de conversión de unidades se utiliza el peso molar y los equivalentes por mol (eq/mol) como se indica en la tabla **Tabla 3-3. Parámetros de conversión de unidades de analitos**.

**Tabla 3-3.** Parámetros de conversión de unidades de analitos

Nombre	Unidades reportada	Símbolo	Peso Molecular	eqxmolecula
Alcalinidad total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub>	100.0869	1
COT	mg/L C	C	1	1
(DQO)	mg/L O <sub>2</sub>	---	1	1
Estroncio	Mg/L Sr	Sr	87.62	1
Grasas y aceites	mg/L	---	1	1
pH	Unidad de pH	---	1	1
Sulfatos	mg/L SO <sub>4</sub> =	SO <sub>4</sub> =	96.06	2

Teniendo en cuenta el contexto de la zona, se hizo el análisis de los datos obtenidos inicialmente examinando las tendencias de acuerdo con la evolución del agua para evaluar la complejidad de los procesos que aportan DIC en las distintas zonas y sus posibles asociaciones. Se continuo con los análisis relacionados a procesos inorgánicos y se finalizó con las comparaciones pertinentes para la revisión de procesos orgánicos. En los análisis de

$^{14}\text{C}$  se utilizaron los resultados en porcentaje de carbono moderno (pMC), para determinar si su variación se está dando solamente por decaimiento radiactivo o influye algún proceso geoquímico. Dado que la edad no es un factor determinante en el análisis propuesto no se calculó ni se trabajó con dicho valor.

### 3.2.1 Análisis primario de datos

Este análisis se refiere a la interpretación de la evolución del agua en función de la variación de los valores analizados en distintas gráficas de acuerdo con la dirección del flujo del agua de manera lateral (sur-norte y oriente-occidente) y su profundidad (por gravedad). De esta manera se hace una evaluación y correlación preliminar de interacciones entre puntos de muestreo. Los gráficos que se analizan, y se correlacionan entre sí, son  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  vs  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y con respecto al inverso de la concentración de carbono inorgánico disuelto ( $1/[\text{DIC}]$ ).

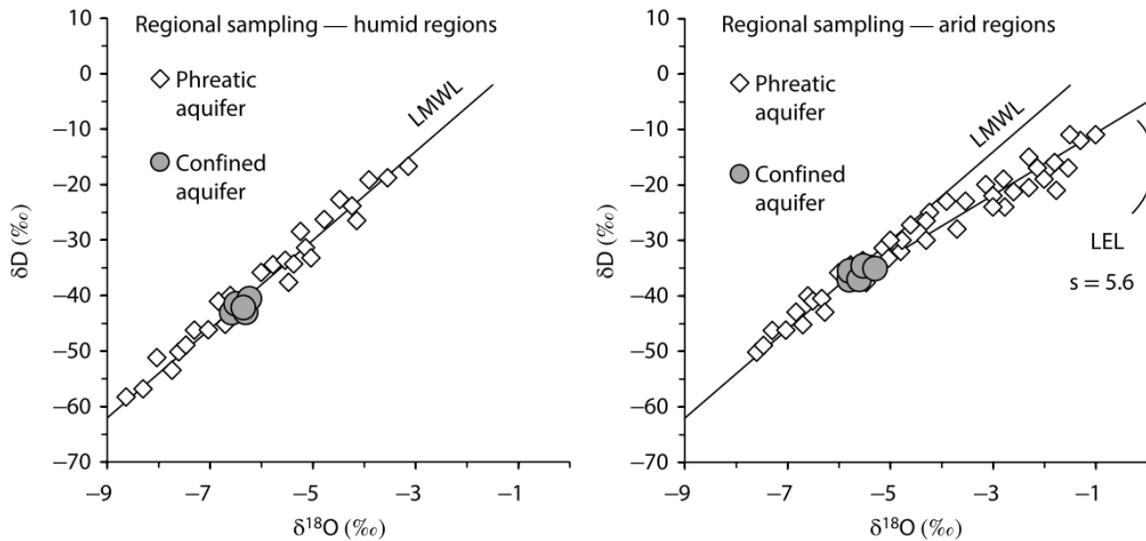
Posteriormente el análisis se amplió con la evaluación de los fraccionamientos de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  en todas las muestras y otras cercanas, mientras que para los pozos abastecedores se podrá correlacionar con datos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{H}_2\text{O}}$ , además de características fisicoquímicas prioritariamente que se relacionan directa o indirectamente con la variación de DIC.

- *Influencia del agua meteórica y superficial mediante el análisis de  $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en agua*

Dado que los tiempos de residencia del agua subterránea para esta zona se estiman en periodos de meses (Grupo de Investigación HYDS, 2021b), las fuentes de agua superficial como la proveniente de lluvias y ríos puede tener una amplia influencia en las características del agua.

Los isótopos estables pueden ser usados como trazadores del origen de las aguas subterráneas teniendo en cuenta la dependencia de la temperatura que distribuye los isótopos en la precipitación en un amplio intervalo que se puede atenuar cuando la precipitación entra en el subsuelo (Clark, 2015).

Cuando se habla de seguimiento a escala espacial de aguas subterráneas en los sistemas acuíferos, proporciona información sobre la heterogeneidad de la recarga en la extensión del acuífero. En aguas subterráneas freáticas también puede observarse evidencias de evaporación, que suele acompañar a la recarga de eventos de precipitación de menor intensidad o a la evaporación parcial durante el flujo superficial y la infiltración, y puede caracterizarse por una línea de evaporación local, siendo mucho más notoria la influencia de la evaporación en regiones áridas que en regiones húmedas (Clark, 2015), lo cual tendría un efecto isotópico más notorio en este caso al norte de la zona de estudio.



**Figura 3-2.** Escala espacial de monitoreo de fuentes de aguas subterráneas

De acuerdo con lo anterior, se espera que entre menor interacción tenga el agua subterránea con agentes externos como el suelo cercano o la roca del acuífero, las relaciones isotópicas varíen de manera similar con la línea meteórica calculada para la zona.

▪ **Comportamiento isotópico del Estroncio**

Las diferencias en la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre distintos acuíferos y medios porosos son útiles para identificar flujos e interacciones agua-roca, las bajas concentraciones de estroncio y altas relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se pueden relacionar con aportes de disolución de minerales silicatados, sin embargo, para minerales carbonatos o sulfatos ocurre lo contrario, las concentraciones de Sr son más altas y disminuye la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Cuando la

concentración y relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  son altas, puede estar mostrando influencia de conexión con la zona de recarga (Wu et al., 2020).

Como elemento alcalinotérreo divalente, el  $\text{Sr}^{2+}$  puede sustituir al  $\text{Ca}^{2+}$  en los carbonatos, sulfatos, feldespatos y otros minerales formadores de rocas. Así, la meteorización de rocas con carbonatos y silicatos puede distinguirse no sólo con la concentración DIC y sus fraccionamientos isotópicos, sino también por el uso de los isótopos de estroncio, siendo la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  un buen indicador de las unidades a través del cual se han recargado las aguas subterráneas y ha tenido lugar la meteorización. De acuerdo con lo anterior, los valores usados para el análisis de la relación isotópica de estroncio están consignados en la **Tabla 3-4**.

**Tabla 3-4.** Relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  esperada dependiendo la fuente (Clark, 2015; Wu et al., 2020).

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	
<b>Meteorización</b>	
Silicatos	0,716-0,720
Carbonatos marinos	0,708
Carbonatos cristalinos	0,710

### 3.2.2 Análisis por método gráfico

Con este análisis se puede diferenciar las muestras que tengan comportamientos consistentes con procesos geoquímicos simples de aquellas que pueden estar influenciadas por procesos más complejos. Así, se examinan los parámetros críticos, de forma sistemática, para tener un mejor entendimiento de procesos y reacciones que se están dando en el sistema evaluado. Este análisis se hace a partir de líneas de trazadas en gráficas (**Figura 3-3**) y de  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  vs  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y con respecto al inverso de la concentración de carbono inorgánico. Para esto se siguen estos pasos de acuerdo con (Liang Feng Han et al., 2012):

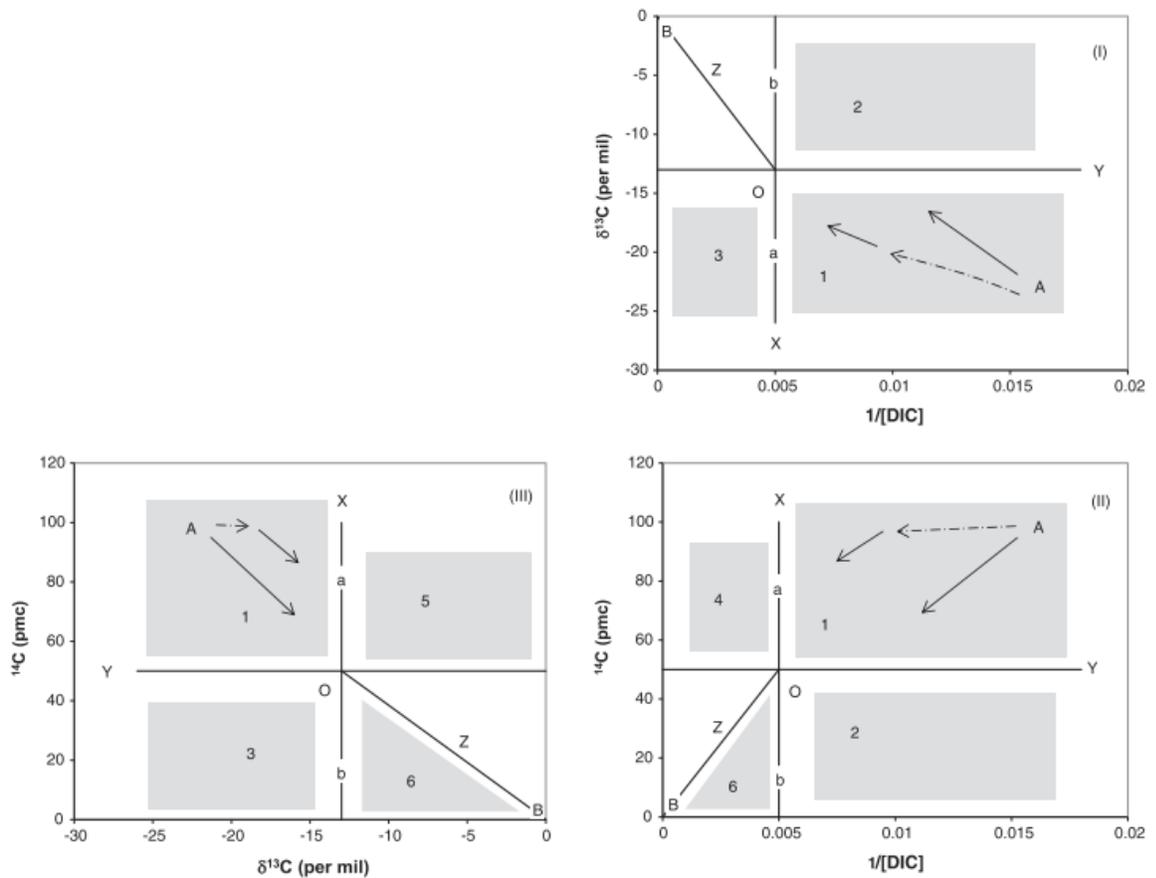
1. Estimar los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  iniciales en el área de recarga correspondientes a los valores iniciales ( $\delta^{13}\text{C}_0$  y  $^{14}\text{C}_0$ ). Para una primera aproximación es importante tener en cuenta el tipo de planta predominante ( $\text{C}_3$  o  $\text{C}_4$ ) y 100-120 pMC para  $^{14}\text{C}$ .
2. Se calcula la mitad de los valores para  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ , en el caso del inverso de la concentración del ion bicarbonato ( $1/[\text{DIC}]$ ) este valor corresponde al inverso de la concentración 2 mol/L.
3. Se grafica una línea horizontal o vertical correspondiente con los valores calculados.
4. Luego se grafica la línea Z conectando el punto donde se cruzan (O) y el punto de origen de los gráficos.

Como se observa, la posición de las líneas depende de mediciones o suposiciones de los valores en las zonas de recarga y otras fuentes que aportan carbono inorgánico al sistema. De esta manera, es interesante poder caracterizar las evoluciones o procesos predominantes que afectan los contenidos de radiocarbono, aunque no se pretenda calcular la edad. Este tipo de análisis sirve de manera preliminar para diferenciar sobre los procesos geoquímicos que pueden estar afectando la concentración de  $^{14}\text{C}$ , de una simple variación por decaimiento (Liang Feng Han et al., 2012).

Por ejemplo, cuando DIC se encuentra equilibrado con el  $\text{CO}_2$  del suelo puede tener un amplio intervalo de concentraciones de DIC y valores de  $^{14}\text{C}$ . En el caso de un acuífero en el que predominen los minerales de la clase silicatados se espera tener una concentración muy baja de  $\text{HCO}_3^-$  y un bajo contenido de  $^{14}\text{C}$ , aunque en general un DIC bajo se asocia con un  $^{14}\text{C}$  relativamente alto (Liang Feng Han et al., 2012).

Estos tres tipos de gráficos presentan puntos y regiones separadas que representan los miembros finales (A, O y B) de acuerdo con las condiciones a las cuales evolucionó el sistema hacia el equilibrio en el que está cada uno de los puntos muestreados (Liang Feng Han et al., 2012).

En el punto A se considera que el agua contiene  $\text{CO}_2$  equilibrado con un sistema abierto y para llegar al punto O, donde el agua se considera relativamente joven y parte de un sistema cerrado, el agua debe haber reaccionado con  $\text{CO}_2$  biogénico o carbonatos en un sistema cerrado. En el punto B, cuando los valores  $^{14}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  son cercanos a cero, pero se tienen una alta concentración DIC ( $[\text{DIC}]$ ), por lo que se espera que haya procesos como disolución de carbonatos (Liang Feng Han et al., 2012).



**Figura 3-3.** Gráficos base para la interpretación de la variación de  $[\text{DIC}]$ ,  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y  $^{14}\text{C}$  carbono. Tomado de (Liang Feng Han et al., 2012).

La línea Z representa mezcla entre dos reservorios de carbono inorgánico y junto con la línea X son líneas que pueden representar uno o varios procesos que tienen efectos similares en las concentraciones y composiciones isotópicas del carbono disuelto. De acuerdo con las posiciones de puntos que tengan relación entre sí, se puede asociar a un comportamiento como se describe en la **Tabla 3-5**. Estas asociaciones no son definitivas, sin embargo, también son útiles para diferenciar los pozos donde DIC está evolucionando debido a procesos probablemente simples o procesos complejos (Liang Feng Han et al., 2012).

**Tabla 3-5.** Algunas tendencias probables de comportamiento de DIC de acuerdo con la ubicación en las regiones de las gráficas (I, II y III) y tendencias de [DIC], <sup>13</sup>C y <sup>14</sup>C. Adaptado de (Liang Feng Han et al., 2012)

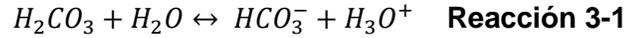
	Proceso	Elementos gráficos representativos			Efecto		
		I	II	III	[DIC]	<sup>13</sup> C	<sup>14</sup> C
1	Disolución de carbonatos marinos por CO <sub>2(suelo)</sub> (sistema abierto)	1	1	1	↑	↑	↑
2	Disolución de carbonatos marinos por CO <sub>2(geo)</sub> (sistema cerrado)	Z	Z	Z	↑	↑	↓
3	Oxidación de materia orgánica fósil (MOF)						
	Caso 1. <sup>13</sup> C <sub>MOF</sub> = <sup>13</sup> C de CO <sub>2(suelo)</sub>	Izq. O	Z	x(b)	↑	-	↓
	Caso 2. <sup>13</sup> C <sub>MOF</sub> = <sup>13</sup> C de CO <sub>2(suelo)</sub>	3	Z	3	↑	↓	↓
	Caso 3. reacción incompleta de <sup>13</sup> C <sub>MOF</sub>	3	Z	3	↑	↓	↓
4	Metanogénesis que involucra materia orgánica antigua (Libre de <sup>14</sup> C)	Z	Z	Z	↑	↑	↓
5	Intercambio isotópico por disolución de calcita	Z	Z	Z	↑	↑	↓
6	Disolución de carbonatos marinos por ácidos no carbónicos	Z	Z	Z	↑	↑	↓
7	Intercambio isotópico entre agua y carbonatos	x(b)	x(b)	Z	-	↑	↓
8	Intercambio isotópico entre agua y CO <sub>2(suelo)</sub> (Sistema abierto)	x(a)	x(a)	1	-	↓	↑
9	Precipitación de carbonatos	1	2	3	↓	↓	↓
10	Meteorización de silicatos (transformación de CO <sub>2</sub> a HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )						
	Caso 1: CO <sub>2</sub> que contiene <sup>14</sup> C	3	4	1	↑	↓	↑
	Caso 2: CO <sub>2</sub> fósil	3	Z	3	↑	↓	↓
11	Disolución incongruente	x(b)	x(b)	Z	-	↑	↓

	Proceso	Elementos gráficos representativos			Efecto		
		I	II	III	[DIC]	$^{13}\text{C}$	$^{14}\text{C}$
12	Disolución de $\text{CaSO}_4$ y dolomita con precipitación de calcita (sistema cerrado). (Dedolomitización)	2	2	Z	↓	↑	↓
13	Metanogénesis que involucra materia orgánica que contiene $^{14}\text{C}$	Z	4	5	↑	↑	↑
14	Intercambios isotópicos con carbonato que tiene altos contenidos de $^{13}\text{C}$ y $^{14}\text{C}$	x(b)	x(a)	5	-	↑	↑
15	Pérdida de $\text{CO}_2(\text{gas})$	2	1	5	↓	↑	↑
16	Decaimiento de $^{14}\text{C}$	En O	x(b)	x(b)	-	-	↓

### 3.2.3 Cálculo de valores de $\delta^{13}\text{C}$ esperados como resultados de reacciones inorgánicas

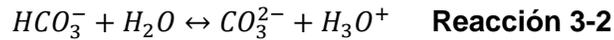
Las fuentes de DIC y las reacciones de meteorización son un importante trazador de recarga y mezcla de agua subterránea, siendo útil el cálculo de  $\delta^{13}\text{C}$  cuando se dan reacciones de especies inorgánicas, como disolución-precipitación de minerales carbonatos o disolución de  $\text{CO}_2(\text{atm})$  y  $\text{CO}_2(\text{suelo})$ . Los principales factores que pueden afectar este proceso son la temperatura y el pH del agua, a diferencia de las reacciones que involucran especies orgánicas, donde no es fácil calcular un  $\delta^{13}\text{C}$  teórico dado que en condiciones naturales promedio del agua subterránea presentan una alta estabilidad, y su transformación se da principalmente por biodegradación, los factores que afectan son numerosos (Clark, 2015).

Teniendo en cuenta sus constantes de disociación y su variación en función de la temperatura, de acuerdo con los siguientes equilibrios:



$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad \text{Ec. 3-1}$$

$$\log K_1 = -0.00013T^2 + 0.0125T - 6.58 \quad \text{Ec. 3-2}$$



$$K_2 = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \text{Ec. 3-3}$$

$$\log K_2 = -0.00009T^2 + 0.0139T - 10.62 \quad \text{Ec. 3-4}$$

En el caso de la disolución de calcita se tendrán en cuenta las siguientes ecuaciones:



$$K_{ps} = [HCO_3^-] * [Ca^{2+}] \quad \text{Ec. 3-5}$$

$$\log K_{ps} = 0.00006T^2 + 0.00252T - 8.38 \quad \text{Ec. 3-6}$$

Para las especies inorgánicas, en un pH entre 6.4 a 10.4, la especie predominante será  $HCO_3^-$ . Así, de acuerdo con la ecuación de balance de masas isotópicas y teniendo en cuenta el factor de enriquecimiento para cada especie, se tendrá un fraccionamiento resultado de la suma de sus aportes (Clark, 2015), siguiendo las ecuaciones:

- Para pH inferiores a 8.4

$$\delta^{13}C_{DIC} = \left( \frac{m_{H_2CO_3}}{m_{DIC}} \right) * (\delta^{13}C_{CO_2} + \epsilon^{13}C_{H_2CO_3-CO_2}) + \left( \frac{m_{HCO_3^-}}{m_{DIC}} \right) * (\delta^{13}C_{CO_2} + \epsilon^{13}C_{HCO_3^- - CO_2})$$

$$\text{Ec. 3-7}$$

- Para pH superiores a 8.4

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \left(\frac{m_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{DIC}}}\right) * (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + \varepsilon^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2}) + \left(\frac{m_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{DIC}}}\right) * (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + \varepsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-} - \text{CO}_2})$$

Ec. 3-8

Donde  $\varepsilon$  es conocido como el factor de enriquecimiento que es igual a:

$$\varepsilon = (\alpha - 1) * 1000 \text{‰} \quad \text{Ec. 3-9}$$

En la que  $\alpha$  es el factor de fraccionamiento.

Sin embargo, el factor de enriquecimiento depende de la temperatura y el pH principalmente, además de la reacción que se está dando, las ecuaciones usadas para el cálculo correcto son (Clark, 2015):

$$\varepsilon^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_{2\text{atm}}} = 0.000014T^2 - 0.0049T - 1.18 \quad \text{Ec. 3-10}$$

$$\varepsilon^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^- - \text{CO}_{2\text{atm}}} = 0.00032T^2 - 0.124T + 10.87 \quad \text{Ec. 3-11}$$

$$\varepsilon^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3 - \text{HCO}_3^-} = -0.0002T^2 - 0.056T + 0.39 \quad \text{Ec. 3-12}$$

Algunos valores promedio que se pueden usar para este cálculo en la zona estudiada son:

**Tabla 3-6.** Valores promedios de  $\delta^{13}\text{C}$  usados para cálculos

	$\delta^{13}\text{C} \text{‰}$
<b>atmosférico</b>	
CO <sub>2</sub> preindustrial	-6.4
CO <sub>2</sub> industrial	-8.3
<b>suelo</b>	
CO <sub>2</sub> plantas C <sub>3</sub>	-25
CO <sub>2</sub> plantas C <sub>4</sub>	-17
<b>carbonatos</b>	
Calcita	0 a -10

### 3.2.4 Valores esperados para $\delta^{13}\text{C}$ como resultado de procesos biológicos y oxidación de hidrocarburos

Los valores esperados para  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  producto de especies o residuos orgánicos procedentes netamente de plantas son tenidos en cuenta cuando se analiza el  $\text{CO}_2(\text{suelo})$ , debido a que es el lugar principal donde se dan estos procesos de fotosíntesis y la biodegradación de la materia orgánica vegetal enterrada. En esta sección se hará énfasis en el análisis por contaminación con hidrocarburos. Donde se esperan valores de  $\delta^{13}\text{C}$  similares o más negativos al de los hidrocarburos, u otras especies orgánicas involucradas, en el caso de biodegradación aeróbica (sistema abierto) o anaeróbica (sistema cerrado), respectivamente.

Para el análisis de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  producto biodegradación de especies orgánicas no es necesario que haya contaminación o presencia actual de estas especies en las muestras, ya que el fraccionamiento isotópico de las especies de DIC se produce hasta que el sistema llega a un punto de equilibrio. Con aportes DIC dependientes del tiempo de residencia y el contacto del agua con otras fases o sustancias, la presencia o no de carbono orgánico es útil para asociar los valores  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  a procesos de degradación actuales a procesos que ocurrieron previamente.

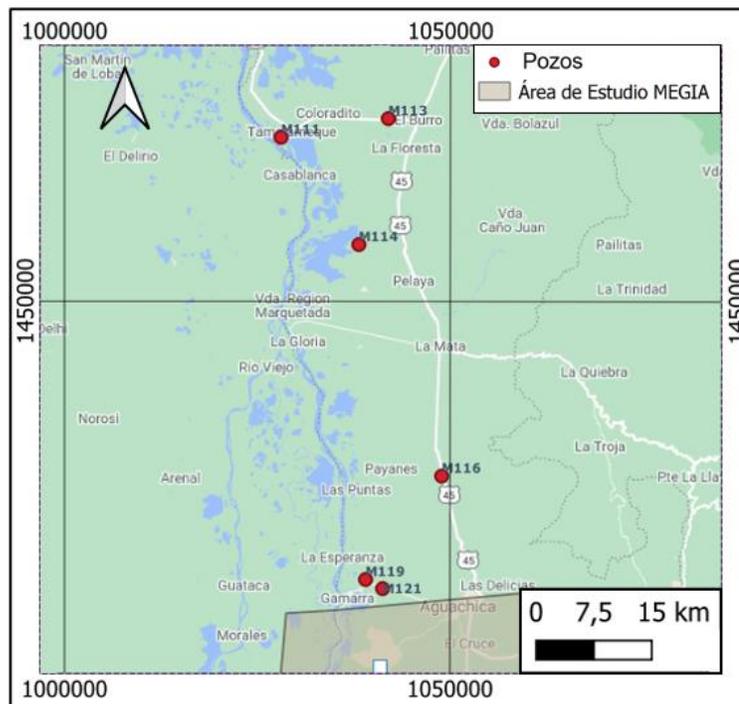
Los análisis fisicoquímicos para verificar la presencia y concentración de compuestos orgánicos son DQO y TOC, grasas y aceites, hidrocarburos totales, HAP y BTEX.



## 4. Resultados y discusión

Para el análisis de los resultados, la zona de estudio se dividió en seis grupos (**Figura 4-1** a **Figura 4-6**) con base en su ubicación geográfica, pero también teniendo en cuenta la dirección de flujos locales desde la cordillera hacia los ríos. La división se presenta de la siguiente manera:

1. Norte de Aguachica: Como su nombre lo indica, corresponde a las muestras recolectadas al norte de la población de Aguachica (**Figura 4-1**).

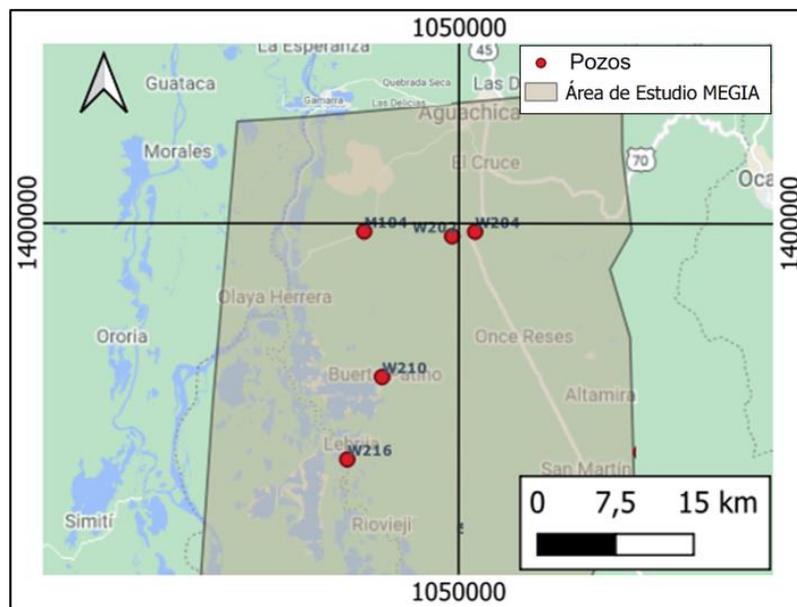


**Figura 4-1.** Localización de pozos muestreados para análisis isotópico al norte de Aguachica.

Corresponden a pozos profundos de 80 m a 105 m, con unidades geológicas superficiales de depósitos de llanuras de inundación y depósitos de abanicos aluviales y terrazas del cuaternario (Angel-Martínez et al., 2020). Sus unidades hidrogeológicas son A3 y A4, presentando recarga de buena a regular (**Tabla A-2.**).

2. Sur de Aguachica: Al sur de la población de Aguachica, hasta cercanía a la población de San Martín (**Figura 4-2.**).

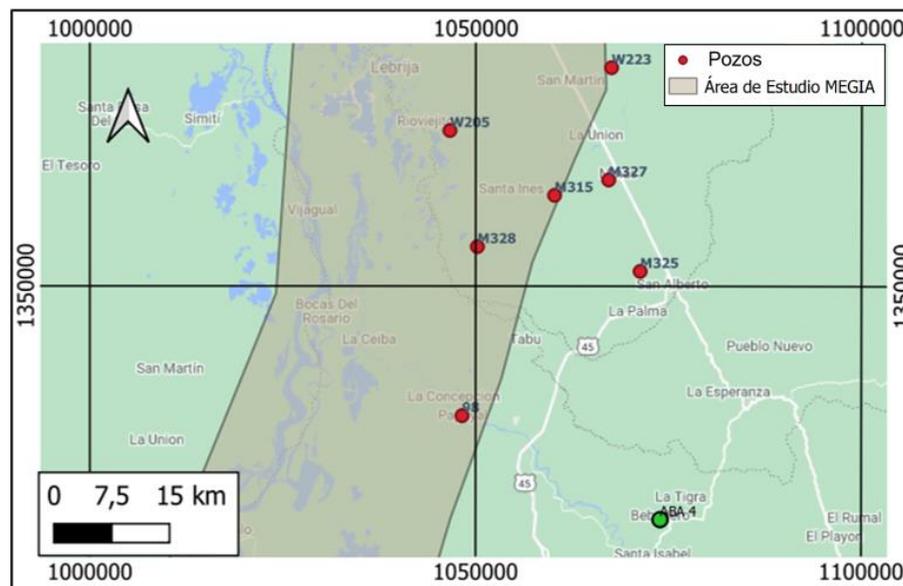
Los pozos de esta zona se encuentran superficialmente en el cuaternario, sobre depósitos de llanuras de inundación (M104, W202, W210), depósitos de abanicos aluviales y terrazas (W204) y depósitos de abanico Aluvial (W216). Las unidades hidrogeológicas A3, A4 y A1, presentan buena recarga a regular. Con profundidades de 75 m a 168 m, se encuentran en unidades del cuaternario a excepción del pozo M104 que llega hasta la tercera unidad del Grupo Real (N1r (U3)).



**Figura 4-2.** Localización de pozos muestreados para análisis isotópico al sur de Aguachica

3. Norte del río Lebrija: es la zona correspondiente a la región que va desde el sur de la población de San Martín hasta cercanías del Río Lebrija al norte (**Figura 4-3**).

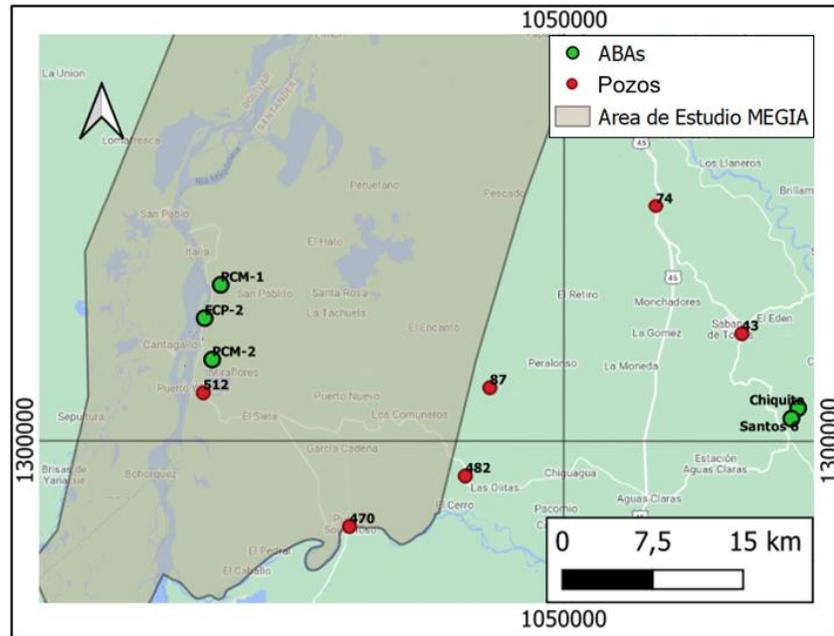
En general presentan profundidades entre 54 m y 100 m, y se encuentran sobre el cuaternario. Las unidades hidrogeológicas de estos pozos son A3 y A4 y presentan recarga buena a regular, a excepción del pozo abastecedor ABA 4 que llega hasta la cuarta unidad del Grupo Real (N1r (U4)) con recarga regular.



**Figura 4-3.** Localización de pozos muestreados para análisis isotópico al norte del Río Lebrija

4. Entre Ríos: Está delimitada al norte por el Río Lebrija, al sur por el Río Sogamoso, al occidente por el Río Magdalena y al oriente por la Cordillera Oriental (**Figura 4-4**).

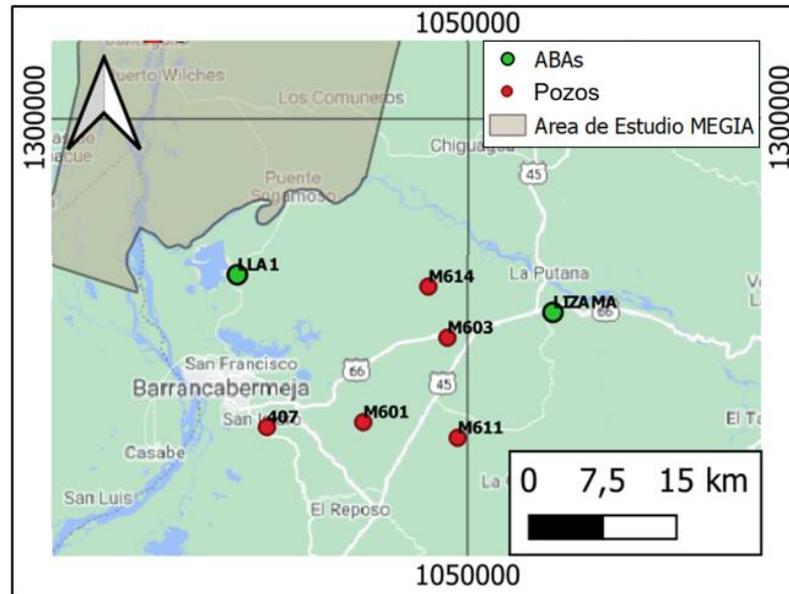
Esta región es en la que se cuenta con el mayor número de puntos de muestreo. Los pozos artesanales y los pozos abastecedores Chiquita y Santos 6, ubicados sobre la Meseta de San Rafael, tienen una profundidad tal, que llegan hasta las unidades U3 y U4 del Grupo Real, mientras que los pozos Abastecedores ECP-2, PCM-1 y PCM-2 llegan hasta la unidad U2 del Grupo Real.



**Figura 4-4.** Localización de pozos para análisis isotópicos en Entre Ríos

5. Sur Río Sogamoso: todos los puntos de muestreo que se encuentran en el área delimitada al norte por el Río Sogamoso y al occidente por el Río Magdalena (**Figura 4-5**).

La mayoría de los pozos se encuentran sobre el Grupo Real, a excepción del M601 ubicado donde aflora la formación colorado y M614 sobre la Meseta de San Rafael. Con profundidades de 92 m a 165 m para los pozos artesanales, de 300 m para LLA1 y 303 m para LIZAMA. Su unidad hidrogeológica es C1 con recarga regular a mala, a excepción de M614 que presenta buena recarga sobre la unidad hidrogeológica A3.



**Figura 4-5.** Localización de pozos al sur del Río Sogamoso

6. Occ. R Magdalena: Las muestras que se encuentran en cualquier ubicación de sur a norte, pero delimitadas al oriente por el Río Magdalena **Figura 4-6**).

Está compuesto por las muestras tomadas en los pozos abastecedores ubicados en las cercanías a Yondó y pozos de acueductos, sobre el margen occidental del Río Magdalena. Con recarga buena a regular sobre depósitos fluviales de canal y afloramientos del Grupo Real sus profundidades van de 100 m a 125 m para los pozos de acueductos, mientras que los abastecedores se encuentran en el intervalo de 300 m a 335 m. Al sur, los pozos abastecedores y el pozo 489 llegan hasta la unidad U1 del Grupo Real, mientras que hacia el norte el pozo 506 llega a la unidad U2 del Grupo Real, el pozo 505 sigue sobre el cuaternario y el pozo 504 llega a la unidad U3 del Grupo Real.

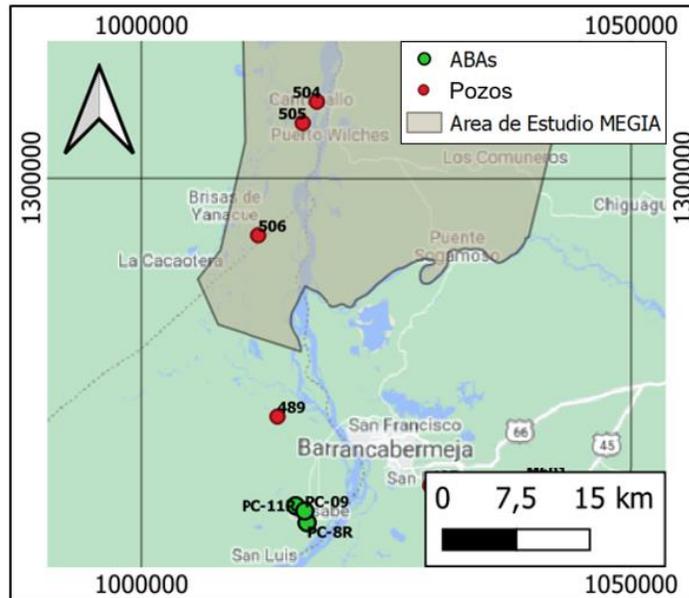


Figura 4-6. Localización de pozos al margen occidental del Río Magdalena

## 4.1 Análisis de resultados

Los resultados numéricos de los análisis fisicoquímicos (pH, Temperatura, alcalinidad, TOC, hidrocarburos totales (HT), grasas y aceites, BTEX y estroncio) y de los análisis isotópicos ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{D}$  y  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) se encuentran en las tablas del **Anexo B. Análisis fisicoquímicos e isotópicos del agua en el Valle Medio del Magdalena.**

### 4.1.1 Análisis primario de datos

- *Análisis fisicoquímico*

En el capítulo 2.4 (Contexto hidroquímico) se detalla las características fisicoquímicas del agua de la zona, teniendo en cuenta no solo los muestreos hechos por parte del proyecto, sino la información secundaria recopilada de manera previa a estas campañas.

### ▪ $\delta^{13}C_{DIC}$ VS $1/[DIC]$

En la **Figura 4-7** se observa la relación entre el  $\delta^{13}C_{DIC}$  y  $1/[DIC]$ , donde destacan las distintas evoluciones del DIC en las 6 zonas. Las flechas indican los posibles flujos teniendo en cuenta las unidades hidrogeológicas y las zonas de recarga y descarga locales descritas por el contexto hidrogeológico.

En las cercanías de Aguachica (áreas 1. Norte de Aguachica y 3. Sur de Aguachica) se presentan altos valores de  $[DIC]$ , y en general no hay gran variación en el fraccionamiento, a excepción de la muestra W216 con un  $\delta^{13}C$  de  $-7,68\text{‰}$ , que corresponde a un pozo de 90 m de profundidad ubicado en el municipio Barranca de Lebrija. Este valor puede indicar aportes de  $CO_2$  atmosférico o geogénico. Las demás muestras presentan un fraccionamiento más negativo que se pueden correlacionar con el  $CO_2$  del suelo cercano a valores  $\delta^{13}C = -17\text{‰}$  dada la presencia de cultivos con plantas tipo C4, el cual podría ser el principal aporte al fraccionamiento del DIC en esta zona.

Las muestras M113 y M111 son pozos de acueducto, que presentan los fraccionamientos más negativos y valores de  $[DIC]$  más bajos, sugiriendo un bajo aporte de  $CO_2$  atmosférico o geogénico, además una menor conexión con el suelo en comparación con los demás puntos muestreados en esta área, por lo que el aporte de carbono para el DIC en estos pozos puede ser de origen orgánico. Sin embargo, no se puede relacionar directamente con especies como hidrocarburos, ya que se esperan valores de  $\delta^{13}C$  más negativos para los productos de su degradación. Por su parte M119 y M121 tienen entre sí valores de pH y  $[DIC]$  similares, y aunque se ubican en la misma zona, con igual profundidad (80 m) y llegan hasta el cuaternario, tienen distinto valor en  $\delta^{13}C$ ,  $-17,44\text{‰}$  y  $-14,90\text{‰}$  respectivamente, lo que muestra la compleja interconexión del agua subterránea y sugiere que las fuentes de agua pueden ser mezclas de distintas fuentes de agua. Por su parte la muestra M116 llega hasta la unidad Real con un valor de  $\delta^{13}C$  de  $-15,64\text{‰}$ , que puede ser mezcla de aguas con propiedades similares a las de las muestras M119 y M121 de acuerdo con la dirección de flujo. El pozo M104 llega a la unidad Real 3 pero sin pasar por Real 4, todos los demás son del cuaternario. Al sur de Aguachica, se puede observar que el pH es muy distinto en M104 en comparación con las demás muestras que presentan similitud, aún cuando en M104 la  $[DIC]$  es bastante similar a los demás pozos, pero el pozo M104 llega a la unidad Real 3 en profundidad, mientras los demás se quedan en el cuaternario.

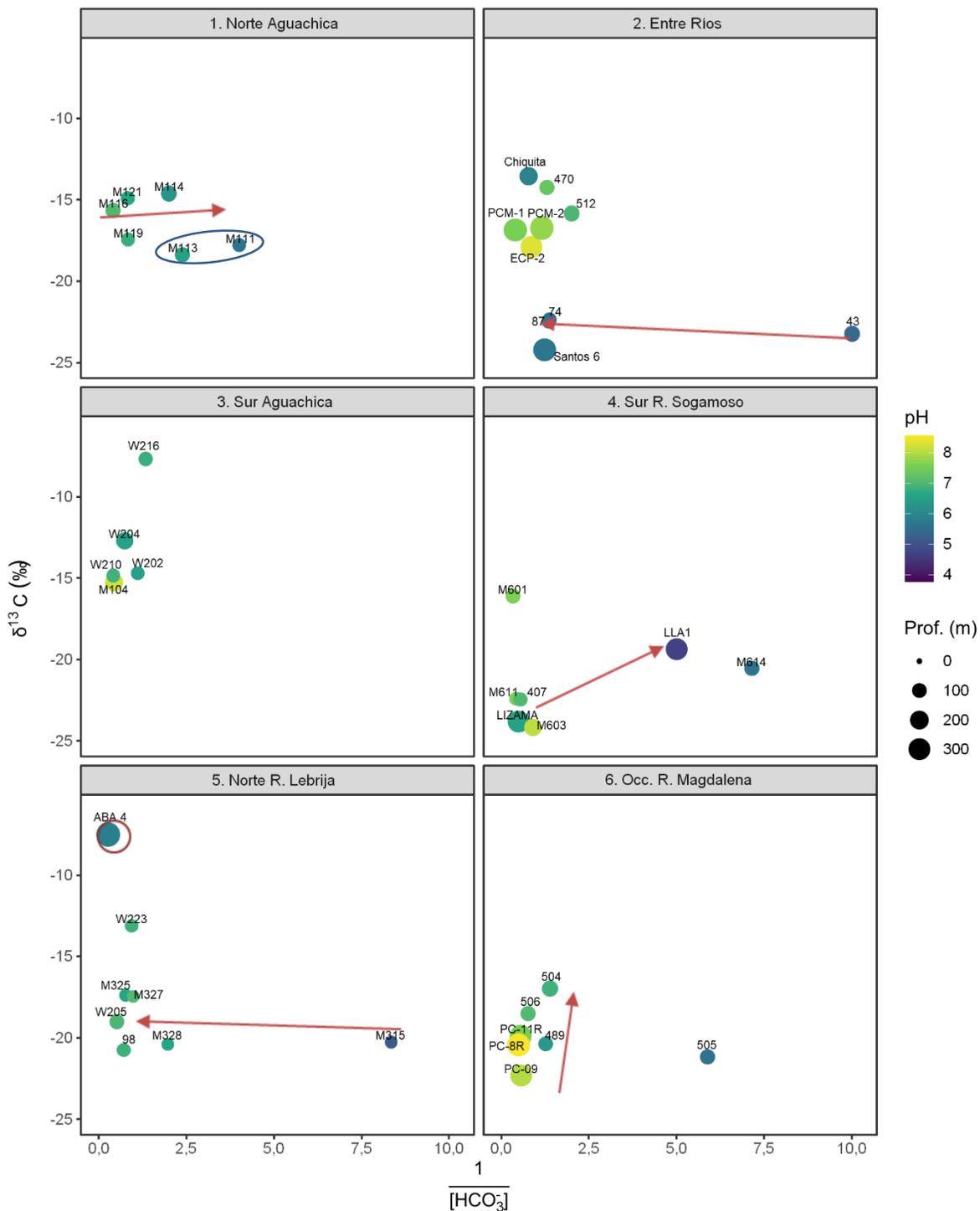


Figura 4-7.  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  vs  $1/[\text{DIC}]$

Esto puede sugerir que la variación en el fraccionamiento es independiente del pH ya que aún estando en la misma unidad y teniendo el mismo pH no presentan valores cercanos de  $\delta^{13}\text{C}$ , lo que a su vez sugiere que, aunque hay similitud fisicoquímica, la proveniencia del agua puede ser resultado de distintos procesos, lo que también se puede confirmar con la variación de pH, pero la similitud de valor  $\delta^{13}\text{C}$  de M104 con otras muestras de la zona, que también indican distintas fuentes.

Al norte del río Lebrija se observan valores de  $\delta^{13}\text{C}$  muy similares, además de que la profundidad de estos pozos está en la unidad del cuaternario, con excepción del pozo abastecedor ABA 4, que alcanza la unidad Real 4. Sin embargo, se da un aumento en la [DIC] en función del aumento del pH, lo que puede indicar una evolución hacia sistemas cerrados, sin recibir aportes importantes de  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$ , pero tampoco aportes importantes de otras fuentes de DIC, durante su recorrido (área 5. Norte R. Lebrija - **Figura 4-7**) desde el punto de toma de la muestra M315 hacia los puntos de toma de las muestras 328, 98 y W205. Para los puntos 325, 327 se encuentra similitud en fraccionamiento y en la [DIC], mientras que más hacia el norte en el punto W223 el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  es menos negativo. En el caso del punto ABA 4, se observa que a pesar de su bajo pH (5,81), la [DIC] es alta y sus posibles fuentes principales son aportes de la atmósfera ( $\text{CO}_{2(\text{atm})}$ ) o disolución de minerales carbonatos, siendo más probable un amplio aporte de estas últimas fuentes dada su profundidad de 385 m y que dificulta su conexión con la atmósfera, sin embargo, teniendo en cuenta que los valores de los carbonatos son más cercanos a cero, puede estar involucrada la biodegradación de especies orgánicas, dado que es difícil que el  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$  llegue a esta profundidad.

En las dos zonas ubicadas al sur (gráficas a la derecha de la **Figura 4-7**, identificadas como 2. Entre Ríos y 4. Sur del Río Sogamoso) se observa, en algunos puntos de muestreo, los menores valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , lo que puede indicar el aumento de aporte de DIC debido a biodegradación de especies orgánicas. Mientras que en la zona nombrada como Occidente del río Magdalena aunque los valores no son tan negativos, siguen siendo más negativos que en las áreas diferenciadas al norte.

En *Entre ríos* se pueden observar tres comportamientos diferenciados, un fraccionamiento muy negativo y baja [DIC] para la muestra 43 y 482 (482 no se aprecia en la gráfica dado que su coordenada para  $1/[\text{DIC}]$  es de  $x=200$ ), con fraccionamientos de  $-23,22\%$  y  $-26,8\%$  respectivamente, mientras que el pozo abastecedor Santos 6 y las captaciones de los puntos

74 y 87 con fraccionamientos similares (-24,22‰, -22,36‰ y -22,49‰ respectivamente) presentan una concentración mayor de DIC, pero sin variación en pH. Las otras muestras siguen la tendencia de altas concentraciones, pero con fraccionamientos significativamente menores (de -17,89‰ a -13,55‰), donde se destaca la presencia de pozos abastecedores como Chiquita, que geográficamente se ubica muy cerca al pozo Santos 6 pero con una profundidad diferente (186 m y 355 m respectivamente), así, a pesar de tener una [DIC] y pH similares y hasta estar en la misma unidad en profundidad (Real 3), muestra que los procesos que controlan la evolución del DIC son bastante disímiles, e involucran la biodegradación de especies orgánicas para el caso de Santos 6.

En lo que respecta a las muestras 470 y 512 que también corresponden a pozos que están en el Real 3, la disminución del fraccionamiento, junto con el aumento del pH y la [DIC], puede indicar que se está dando una disolución de carbonato debido a que es lo que se esperaría cuando se tiene DIC de fuentes inorgánicas. En este caso la interacción con el suelo puede decirse que es reducida para las muestras de menor fraccionamiento ya que se espera que sean cercanas a un valor de -25‰ dado que los principales cultivos en esta zona son de tipo C3.

Los pozos PCM-1, PCM-2 y ECP-2 (con profundidades de 352 m, 365 m y 298 m), se encuentran bastante cercanos al margen oriental del Río Magdalena y se diferencian de los otros pozos por tener un pH más alto, sus valores de fraccionamiento indican mezclas de varias fuentes y procesos, lo que puede estar relacionado con su cercanía al río.

Se sugiere una evolución desde el punto 43 hacia el punto 74 de DIC asociado principalmente a aportes derivados de la degradación de la materia orgánica del subsuelo o productos hidrocarbúricos dado que se mantiene su alto fraccionamiento, pero existe un aumento de la [DIC] independiente de la variación del pH que indica que tienen poca o nula relación con carbonatos de origen marino o derivados de la absorción, disolución y disociación de  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  o  $\text{CO}_{2(\text{geo})}$ .

Al sur del Río Sogamoso se observa que el pH tiene cierta relación con la [DIC], pero dada la variación de los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , pH y [DIC], se sugiere evolución de sistema abierto, en el que para los casos de M611, 407, Lizama y M603 puede involucrar principalmente a aportes derivados de la degradación de la materia orgánica del subsuelo o productos

hidrocarburíferos dado el alto fraccionamiento, mientras que para las muestras M614, Llanito y M601 se tienen fuentes y procesos más heterogéneos.

Finalmente, al margen occidental del Río Magdalena se observa correlación entre las [DIC] y el pH, predominando los valores altos, además de un alto fraccionamiento de  $^{13}\text{C}$ . En este grupo se encuentran los pozos abastecedores PC-8R, PC-09 y PC-11R que se localizan al sur de la zona de estudio, mientras que los demás puntos se localizan avanzando hacia el norte, como la dirección del flujo del río y finaliza con el punto 504. El único punto que se sale de la tendencia hacia un mayor fraccionamiento, con disminución apreciable del pH y la [DIC] es el 505, lo cual se puede relacionar con una conexión hidráulica mejor, o más directa, con el Río Magdalena u otra fuente superficial cercana. Entre los pozos abastecedores y el punto 489 hay una disminución de pH, pero se mantiene el fraccionamiento promedio, mientras que en los puntos 506 y 504 se muestra una disminución no tan marcada del fraccionamiento, manteniendo la [DIC] y el pH similares, lo que puede asociarse con el hecho de que los pozos abastecedores tienen más probabilidad de recibir  $\text{CO}_2$  asociado a fuentes variadas, entre las cuales destaca una posible contaminación con hidrocarburos dada su cercanía a pozos productivos y que su profundidad dificulta la conexión con el suelo.

#### ▪ $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ Vs $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

El  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  se analizó en los mismos pozos donde se analizó  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , excepto en los pozos abastecedores dado que en algunos casos fue compleja la toma de dicha muestra o no hubo cantidad suficiente. En los resultados presentados en la **Figura 4-8** se observa que hay mayor homogeneidad en el fraccionamiento para el caso DOC en comparación con el fraccionamiento en DIC, lo que indica que esta fuente orgánica actual, presente en el acuífero, no es la que controla de forma predominante la evolución del carbono inorgánico.

Al norte de Aguachica se observan valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  cercanos a -20‰ y un poco más positivos para el DIC. Por su parte, al sur de Aguachica el fraccionamiento del DOC aumenta (haciendo más negativo el  $\delta^{13}\text{C}$ ) mientras que el fraccionamiento para el DIC disminuye, indicando tendencias contrarias, también se observa que el valor del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  en el caso del pozo W216 no se diferencia en comparación con lo observado para  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .

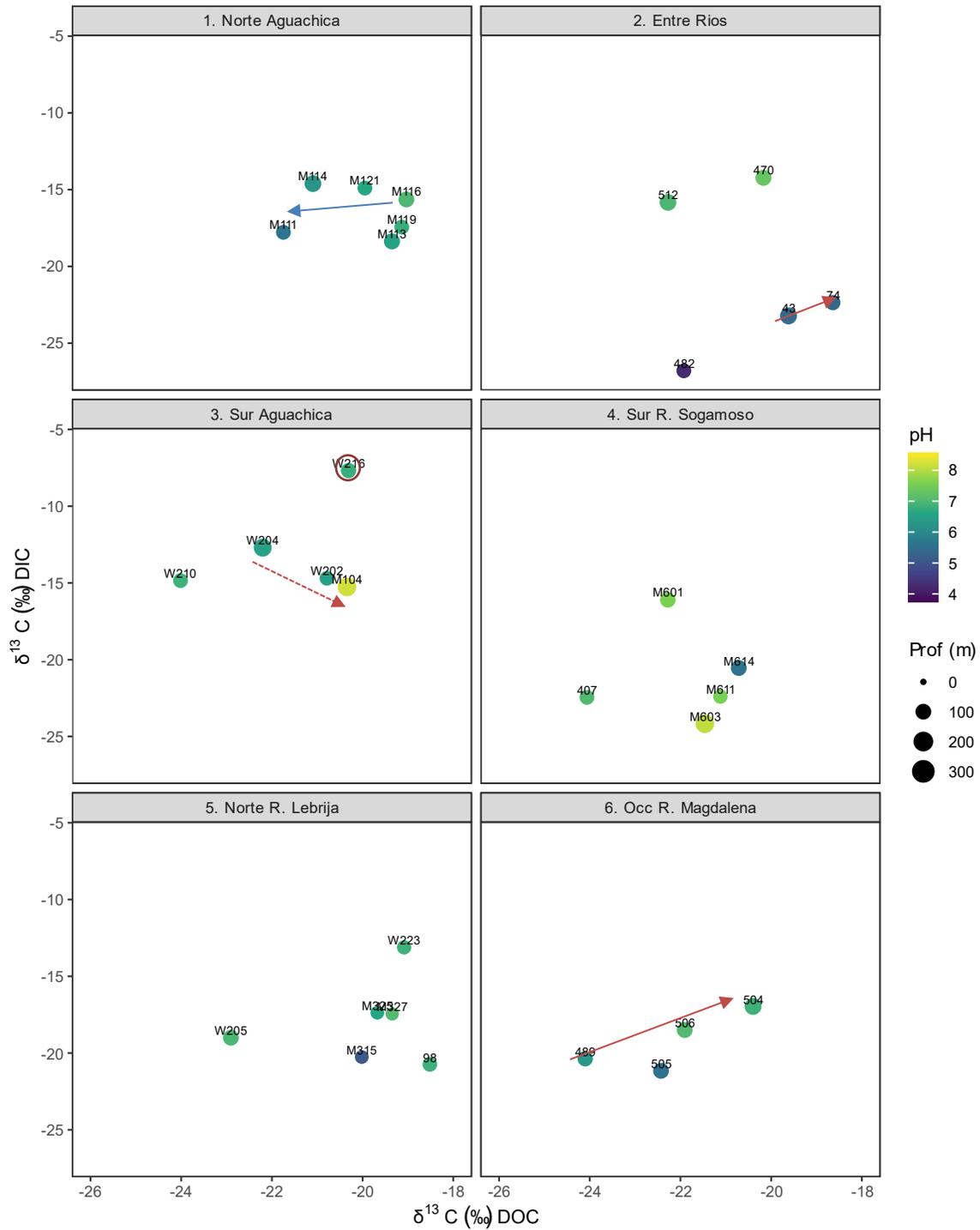


Figura 4-8.  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  vs  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

Por lo que se podría sugerir que en las cercanías de Aguachica la evolución del carbono inorgánico se está dando por distintos procesos, en donde el DOC actual parece no generar un aporte importante. Sin embargo, también puede ser un indicador de contaminación reciente o inferior al tiempo que requiere el proceso oxidativo para que la materia orgánica sea oxidada a carbono inorgánico.

Continuando el análisis al norte del Río Lebrija no se observa una tendencia del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  definida en función de los flujos locales, contrario a lo que se observó en el análisis del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y la [DIC] lo que confirma que las especies DOC no son importantes en la evolución del DIC en esta zona.

En Entre Ríos tampoco se observa correlación entre los fraccionamientos, pues el  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  varía independientemente del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ . A excepción de los pozos 43 y 74 en donde los fraccionamientos parecen tener tendencias similares; sin embargo, dada la amplia variación en la [DIC] parecen estar involucradas distintas fuentes de carbono en esta evolución del DIC. El pozo 84 fue el único que tuvo una [DOC] menor al límite de detección (LD = 0,2  $\mu\text{g/L}$ ), por lo que además de no poder compararlo en este análisis, y dados sus valores del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y la [DIC], que se asocian a procesos que involucran especies orgánicas, se puede deducir que dichas especies orgánicas ya no se encuentran presentes en el agua.

Al sur del Río Sogamoso tampoco se observan correlaciones apreciables. Mientras que al occidente del Río Magdalena sí se alcanza a apreciar una tendencia hacia el norte, donde, de nuevo la muestra 505 se sale de la tendencia. Este comportamiento sugiere que, puede existir conexión entre los pozos al margen oriental del Río Magdalena y el comportamiento del pozo 505 mostrando menores valores de la [DIC],  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  que sugieren que la degradación de las especies orgánicas está presentando un aporte importante a la evolución del DIC en esta zona.

#### ▪ $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ VS $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

En el caso del  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ , se utilizan los datos de pMC (porcentaje de Carbono Moderno), que indican que a mayor valor la fuente de carbono para DIC es más reciente, por lo que se podría relacionar con compuestos orgánicos como plantas, pero también con el  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  que en promedio tiene un valor cercano a 110 pMC, mientras que a medida que se acerca a cero, se puede relacionar con fuentes no tan recientes o con baja cantidad de  $^{14}\text{C}$ , entre las que se

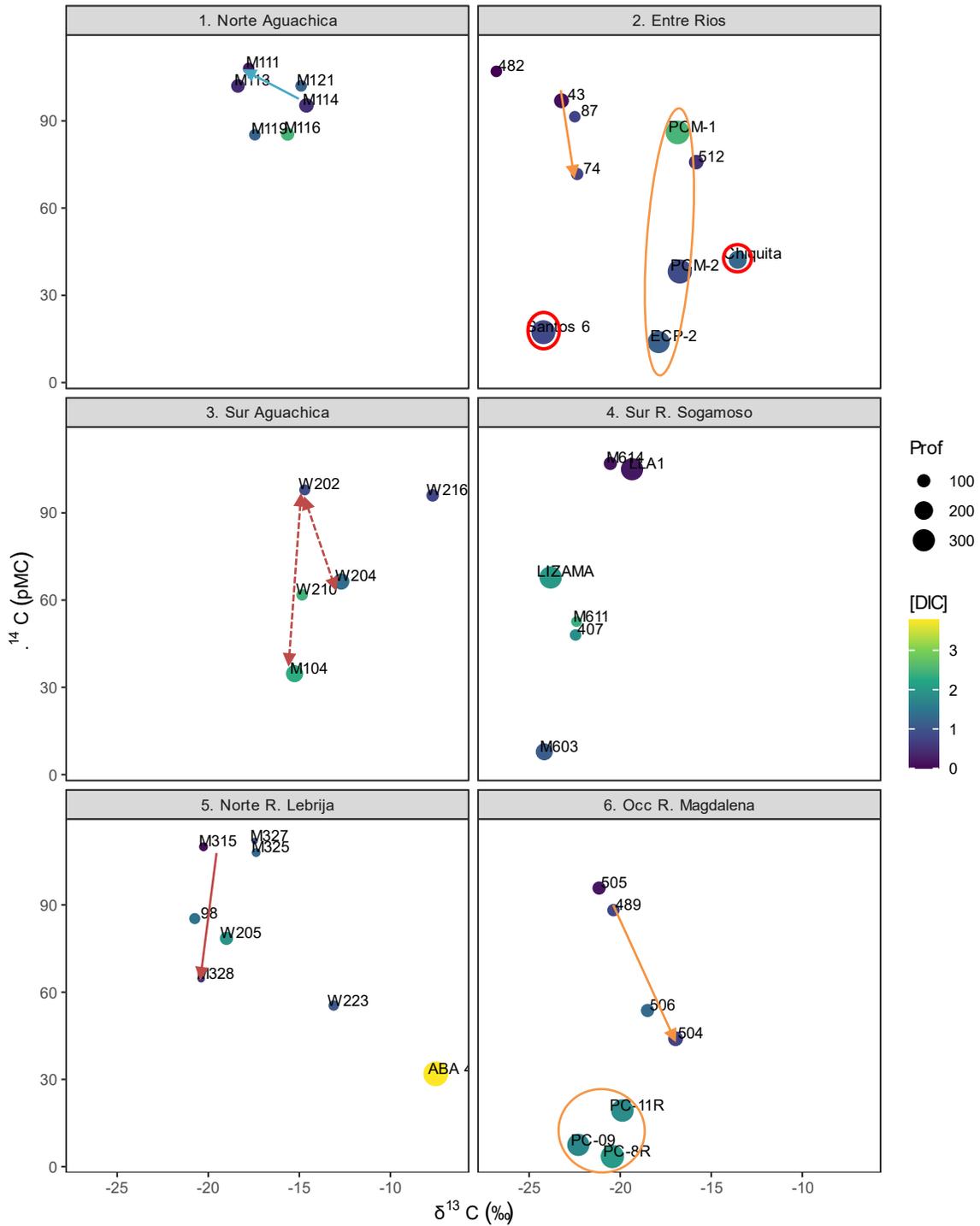
destacan los carbonatos y los productos de hidrocarburos. En ambos casos son importantes los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  dada su amplia variación dependiendo la fuente.

En la **Figura 4-9**, se relacionan los valores de  $^{14}\text{C}$  en función del fraccionamiento  $\delta^{13}\text{C}$ . De manera general, se observa una amplia diferenciación en el pMC de la zona de estudio, mostrando zonas en las que se sugieren aportes de DIC que varían de recientes a muy antiguos resaltando los encontrados en algunos pozos abastecedores.

Al norte de Aguachica, donde el alto pMC destaca aguas jóvenes o recientes, se sugiere que en esta zona se están dando evoluciones de sistema abierto y está poco influenciada por fuentes de carbono como carbonatos o hidrocarburos. Con la flecha se indica el flujo del agua hacia el norte, entre las muestras más al norte del área de estudio, presentando un aumento de  $^{14}\text{C}$ , sugiriendo mezcla de fuentes de carbono inorgánico como  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$  y posiblemente aportes de la atmósfera. Al sur de Aguachica no se identifican tendencias definidas, pues en W204, W202 y M104 el  $^{14}\text{C}$  varía independientemente de la dirección de flujo local hacia el Río Magdalena, también se observa un fraccionamiento isotópico diferenciado que concuerda con la ubicación de estos puntos de muestreo y su cercanía con grandes fuentes de agua en contacto con la superficie, siendo de esperar para el W216 un aporte mayor del  $\text{CO}_2$  atmosférico dado sus altos valores de  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .

Al norte del Río Lebrija se puede inferir una tendencia desde el occidente al oriente hacia un sistema cerrado, de los puntos M325, M327 y M315, hacia el punto M328 que tiene un pMC claramente inferior, mientras que  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  parece ser una mezcla de los fraccionamientos de los puntos nombrados anteriormente, con mayor aporte de M315. Por su parte, los puntos 98, W205, W223 y el pozo abastecedor ABA 4 no indican tendencia alguna. El punto 98, a pesar de su cercanía con el Río Lebrija muestra un aporte de carbono inorgánico ya sea de suelo o de biodegradación de especies orgánicas, dado su alto fraccionamiento.

Mientras que el pozo ABA 4, indica un pMC muy bajo que concordaría con el análisis hecho anteriormente, sobre la influencia del  $\text{CO}_{2(\text{geo})}$  mezclado con productos de biodegradación de especies provenientes de hidrocarburos, pues parece tener pocos aportes de carbono inorgánico por conexión con el suelo y, dada su profundidad, tampoco se esperan aportes de la atmósfera, lo que se puede asociar a su bajo valor de  $^{14}\text{C}$ .



**Figura 4-9.**  $^{14}\text{C}$  vs  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , en función de la profundidad (diámetro de círculos) y concentración molar - [DIC] (color). Agrupación pozos cercanos geográficamente, diferente comportamiento (circunferencias rojas), similitud en una o ambas características (óvalos naranjas)

Los puntos W205 y W223 presentan valores intermedios, se encuentran muy alejados al norte, por lo que la ubicación en la gráfica no debe ser correlacionada con los valores observados para ABA 4 y 98.

En los puntos ubicados en Entre Ríos, se presenta un pMC muy variado, sin embargo, con excepción del pozo PCM-1, se observa la tendencia a un menor pMC para los pozos más profundos, o sea, los abastecedores. Mientras que los puntos 43 y 74 indican evolución hacia un sistema cerrado, en los puntos 482 y 87 no se observa evolución definida o alguna tendencia marcada, pero se destaca su empobrecimiento de  $^{13}\text{C}$  y alto pMC, lo que indica que posiblemente están teniendo aportes de DIC de materia orgánica joven, en el punto 87 quizá por conexión con el suelo, mientras que en el punto 482 dado su  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-26,80\text{‰}$  se sugiere aporte de DIC producto de biodegradación de materia orgánica "joven" o que contiene un alto contenido de  $^{14}\text{C}$ , este pozo es del acueducto El Taladro, en Puerto Wilches; así mismo, su alto fraccionamiento isotópico de  $^{13}\text{C}$  no puede relacionarse de manera importante con los fraccionamientos esperados para aportes de  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$ ,  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  o  $\text{CO}_{2(\text{geo})}$ .

Tanto el pozo Chiquita como el pozo Santos 6 se salen de las tendencias y presentan una evolución de DIC ampliamente diferenciada, aunque tienen similar pH y [DIC]. Estos se encuentran muy cercanos geográficamente, pero destaca la diferencia de profundidades, 185 m para Chiquita y 355 m para Santos 6. Por lo que es muy probable que Chiquita reciba aportes de aguas con menor fraccionamiento y mayor pMC, como por ejemplo aportes atmosféricos y del suelo, mientras que Santos 6 puede estar siendo afectado por contaminación y posterior biodegradación de compuestos orgánicos con bajo o nulo  $^{14}\text{C}$ , dada su profundidad y su ubicación (cerca de pozos productores) puede tratarse de presencia de hidrocarburos en un periodo previo a este análisis hidrocarburos.

Con respecto a los pozos 512, PCM-2, ECP-2 y PCM-1, nombrados de sur a norte, si bien se encuentran bastante cerca entre sí, también están cercanos al costado oriental del río y reciben aportes de fuentes similares de  $\delta^{13}\text{C}$  que se relacionan principalmente con aportes  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$  y producto de biodegradación de compuestos orgánicos. Sin embargo, los pozos 512 y PCM-1, con más contenido de  $^{14}\text{C}$ , sugieren aportes recientes o de materia orgánica "joven". mientras que los pozos PCM-2 y ECP-2 tienen influencia en el DIC debido a especies con poco contenido de  $^{14}\text{C}$ , además su  $\delta^{13}\text{C}$  indica poca influencia de aportes de minerales carbonato y sí mayor control debido a especies orgánicas fósiles.

Es de destacar que al sur de Río Sogamoso se presenta una amplia variación de porcentajes de carbono moderno, que indican evoluciones distintas del DIC a pesar de la similitud en  $\delta^{13}\text{C}$ . Los pozos M611 y 407 muestran valores bastante similares en la [DIC], el pH, el  $\delta^{13}\text{C}$  y contenido de  $^{14}\text{C}$ , lo que indica que no se está dando una evolución del DIC en los puntos más al sur de esta zona, continuando hacia el norte, está el pozo M603 que presenta una disminución de la [DIC] y de  $^{14}\text{C}$ , lo que puede sugerir una evolución local hacia sistema cerrado, pero sin conexión con los pozos ubicados más al norte (LIZAMA, M614 y LLA1).

En esta zona no se sugieren tendencias en los pozos ubicados más al norte, LIZAMA, LLA1 y M614, debido a que se encuentran en unidades distintas, sin embargo, se puede sugerir más bien un sistema abierto donde se da mezcla con fuentes de agua de baja alcalinidad y bajo  $\delta^{13}\text{C}$ , mientras el alto contenido de  $^{14}\text{C}$  se relaciona entonces con especies jóvenes para el caso de M614 Y LLA1, para Lizama se puede estar relacionado con mezclas también de biodegradación de especies orgánicas fósiles, como hidrocarburos.

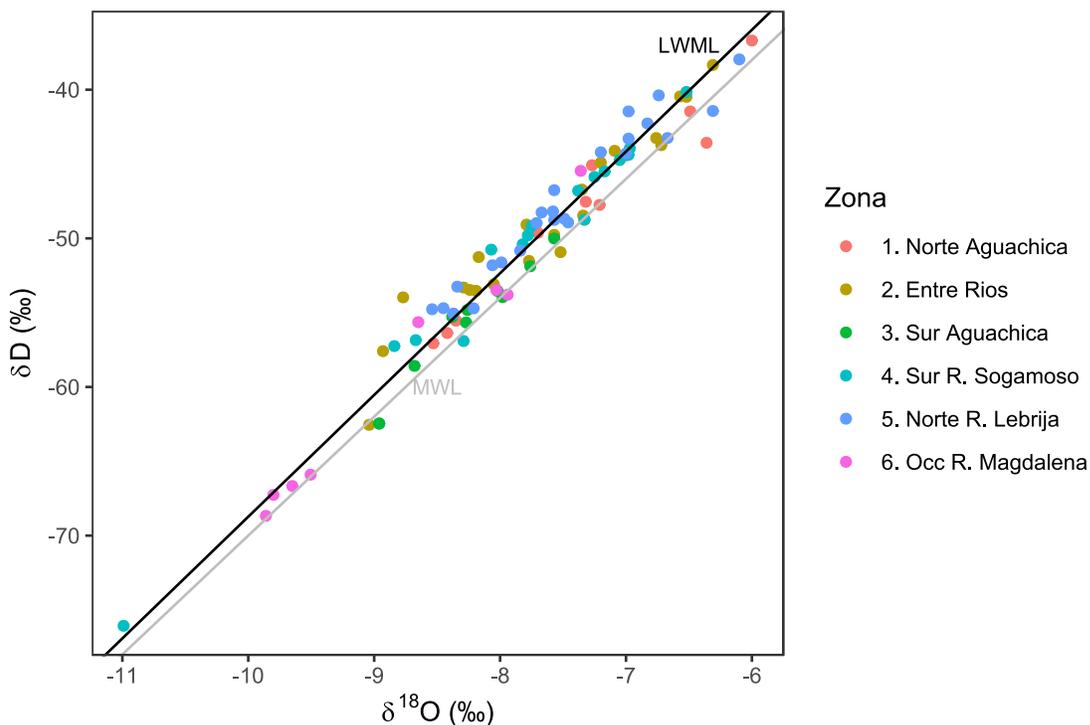
En el Occidente del Magdalena se observan dos tendencias, la primera del 489 al 504, pasando por el 506, donde parece haber una disminución leve en el fraccionamiento y más marcada en el pMC, esto podría indicar aportes de carbono por disolución de carbonatos y aportes de  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  en dirección del flujo y dada la cercanía a cuerpos de agua superficial. De nuevo, el pozo 505 se sale de la tendencia teniendo fuentes que aportan  $^{14}\text{C}$  y que, junto con el valor de su fraccionamiento  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , se puede asociar principalmente a biodegradación de especies orgánicas jóvenes como la principal fuente de DIC.

La segunda tendencia, con respecto a los pozos abastecedores, que muestran similitud en la [DIC], así como en el fraccionamiento y pMC, mostrando una disminución, de este último, en dirección sur norte, pero sin mostrar tendencia con respecto al fraccionamiento lo que indica mezclas de aportes, pero con una menor o nula alimentación de parte del  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  o  $\text{CO}_{2(\text{geo})}$ , además sus bajos valores de pMC indican una fuerte relación con los valores que se tendrían con respecto a la biodegradación de especies producto de la extracción de hidrocarburos.

▪ *Influencia del agua meteórica y superficial mediante el análisis de  $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en agua*

En la **Figura 4-10**, **Figura 4-11** y **Figura 4-12** se observan los  $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  para las muestras recolectadas en la campaña II, donde se puede resaltar que, los fraccionamientos en promedio más negativos, se dan al sur de Aguachica, con excepción de algunos resultados al sur, en donde las lluvias de Barrancabermeja y Puerto Wilches (círculos rojos en **Figura 4-11**) y pozos abastecedores al occidente del río Magdalena presentan los valores de fraccionamientos más negativos.

Como se puede detallar en la **Figura 4-10** no hay desviaciones marcadas de la línea meteórica local (LWML) lo que se explica como un comportamiento que está en equilibrio con el agua proveniente de eventos meteóricos, además no se presentan modificaciones por interacción con rocas.

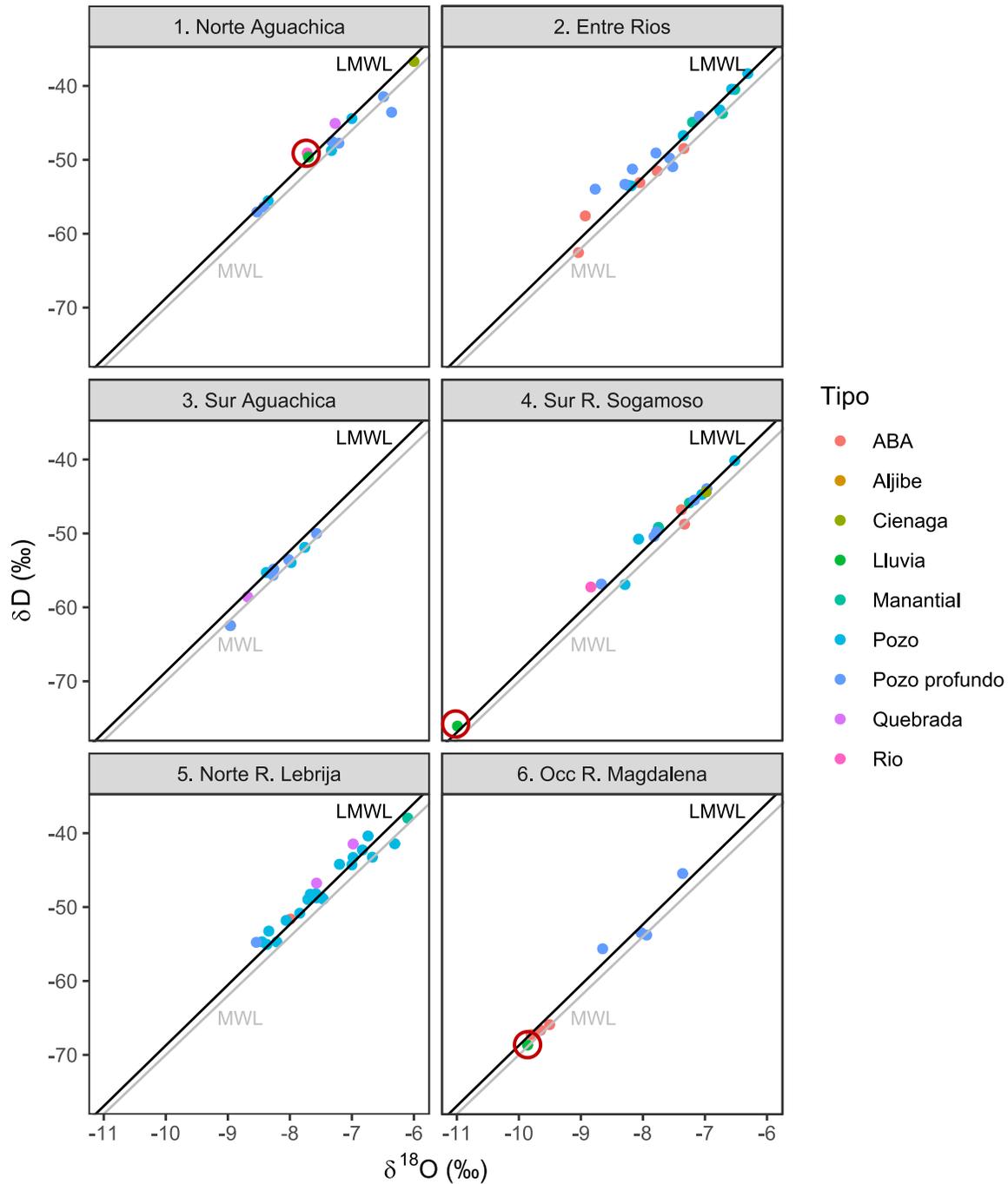


**Figura 4-10.** Comportamiento isotópico ( $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) del agua en la zona de estudio. La línea gris es la línea meteórica global (MWL) y la línea negra es la línea meteórica local (LWML).

En la **Figura 4-11** se diferencian los resultados dependiendo la zona y el tipo de punto muestreado, donde resalta que algunos puntos en los que se aleja del promedio, dada la extensión de la zona, es posible en el caso de las quebradas al Norte del río Lebrija, o el río Sogamoso se den procesos de evaporación locales. Mientras que en algunos pozos esta desviación puede indicar que existen otros procesos asociados, pero que no son predominantes, aunque sí afecten la relación isotópica. En los pozos de Entre Ríos es donde se nota que algunos fraccionamientos se alejan ligeramente de la línea de tendencia local, pero no es suficiente para deducir qué tipo de proceso se está dando.

Por su parte, las relaciones isotópicas para la lluvia (diferenciadas en la **Figura 4-12**, ubicadas en 1. Norte de Aguachica, 5. Sur de río Sogamoso y 6. Occ del río Magdalena) se pueden relacionar con un efecto continental dado que a medida que se adentra en el continente hay mayor empobrecimiento de isótopos pesados. Sin embargo, también se observa que el agua subterránea no proviene directamente de la recarga del agua superficial o por lo menos de las lluvias. En el caso de los pozos abastecedores al occidente del río Magdalena, donde los valores de fraccionamiento son cercanos al obtenido para la lluvia de Puerto Wilches ( $\approx 40$  km al norte), no se puede hacer una asociación directa ya que estos pozos están cercanos a Yondó, siendo las muestras tomadas más al sur del área de estudio.

Aunque en el caso de las lluvias se puede observar un comportamiento similar al de efecto continental, en los pozos no hay tendencias que permitan asociar de manera similar, sino que más bien indican que el agua llega por variados procesos donde se dan cambios que no están asociados entre sí.



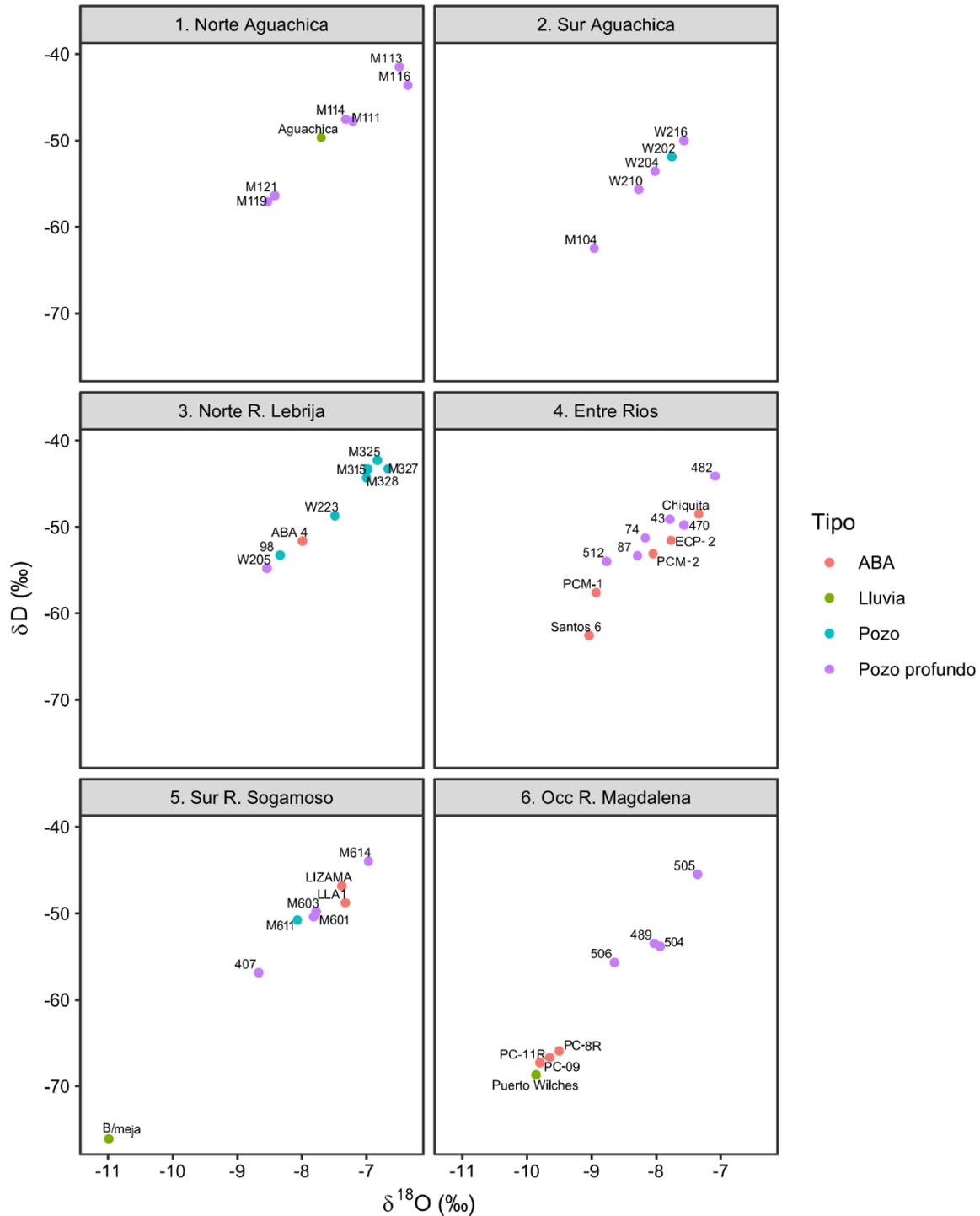
**Figura 4-11.** Comportamiento isotópico ( $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) del agua en función de la zona y tipo de punto muestreado, los círculos rojos resaltan los fraccionamientos de las aguas lluvias.

En el caso del Norte de Aguachica hay similitudes entre muestras, así M113 y M116 que están más alejadas del río Magdalena presentan el menor empobrecimiento en  $^{13}\text{C}$ , mientras que M111 y M114 presentan un empobrecimiento similar al de la lluvia de Aguachica que podría explicarse por su cercanía a cuerpos de agua superficial, y sugerir una conexión con dichos cuerpos. Contrario a lo que sucede con M119 y M121, que están al sur de esta zona y presentan un fraccionamiento que incluso llega a ser más negativo que el del agua lluvia, siendo el único caso en el área de estudio, lo que puede relacionarlos con una zona de recarga que posiblemente esté ubicada en una región más elevada o intra-continental.

Al sur de Aguachica, destaca W216, aunque es la muestra más alejada hacia el sur y junto con W210 están más cerca de cuerpos de agua superficial, presenta un fraccionamiento similar al de la lluvia de Aguachica, mientras los demás pozos están más empobrecidos, lo que sugiere que este pozo tiene una conexión más directa con el agua superficial. El pozo M104 presenta el mayor empobrecimiento en esta zona, y es el único que llega a la unidad Real 3, mientras los demás se quedan en el cuaternario.

Por su parte al norte del río Lebrija se presenta menor fraccionamiento en los pozos M315, M325, M327 y M328, los cuales se encuentran en la parte central de la zona, mientras que los puntos más al sur como 98 y ABA4 y hacia el norte como W223 y W205 presentan fraccionamientos más negativos, destacándose los pozos 98 y W205 que también están más al occidente de la zona. Sin embargo, a excepción de ABA4 que llega a la unidad Real 4, los demás se encuentran en el cuaternario.

En Entre Ríos se observan diferencias marcadas en las que, por ejemplo, de nuevo Santos 6 y Chiquita presentan una diferencia de fraccionamiento de deuterio de 14 ‰, siendo más negativo para Santos 6 (~ -60 ‰). En los casos de los pozos ECP-2, PCM-1 y PCM-2 la diferencia no es tan notoria, sin embargo, se puede deducir entonces que los procesos involucrados y las fuentes de agua son distintas. Por otra parte, hacer una distinción por unidad hidrogeológica tampoco muestra tendencias, pues los pozos 87, 74, 43 y 482 se encuentran en el Real 4, mientras 512 y 470, Santos 6 y Chiquita están en Real 3; en ambos grupos se presentan comportamientos muy variados.



**Figura 4-12.** Comportamiento de  $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en los puntos de muestreo donde se analizaron  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y en las muestras de lluvia (etiquetas con el nombre de la ciudad correspondiente)

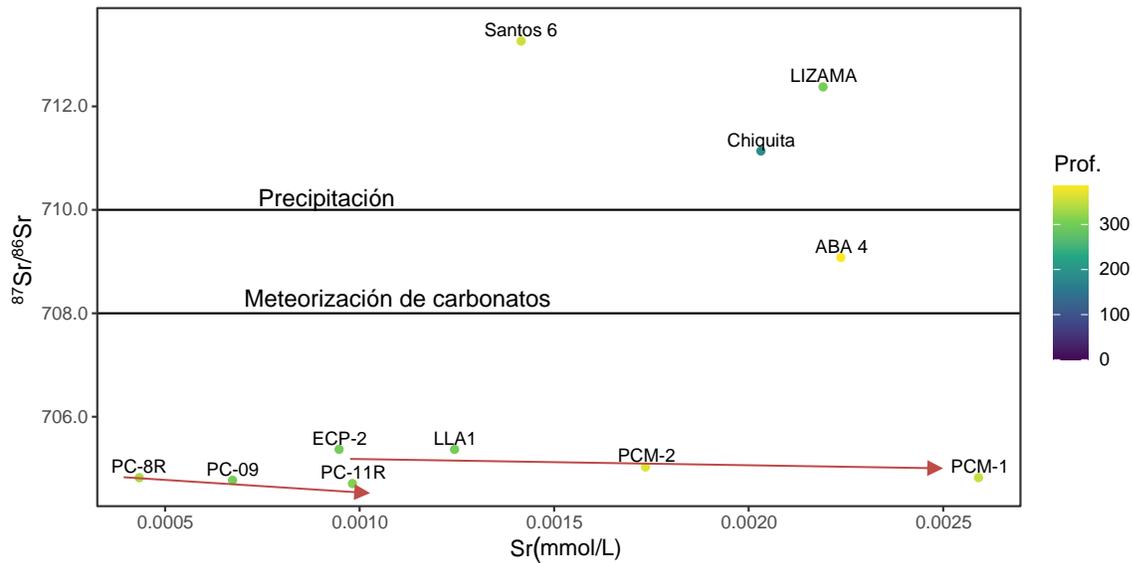
Al sur del río Sogamoso (área 5 en **Figura 4-12**), los pozos M601 y LIZAMA llegan a la unidad Colorado, mientras que 407, M611 y LLA1 llegan a la unidad Real 1, y M614 a la unidad real 3. Sin embargo, aquí sí se puede observar una tendencia, no tan marcada en sentido sur-norte donde el empobrecimiento se da hacia el sur, aunque los pozos 407 y LLA1 se salen de la tendencia mostrando un fraccionamiento más negativo de lo que se esperaría, lo que coincide en que, además de estar en la misma unidad, son los puntos ubicados más hacia el occidente en la zona.

Finalmente, al occidente del río Magdalena los pozos abastecedores presentan la mayor reducción en isótopos pesados y tienen fraccionamientos muy similares, por lo que se esperaría que los procesos por los cuales el agua llega a esta zona sean parecidos, mientras que los demás pozos no tienen tendencia en su comportamiento, como se observó en el DIC y el DOC, lo cual puede estar relacionado en que en profundidad llegan a diferentes unidades hidrogeológicas. Además, presentan un enriquecimiento en comparación con los valores de  $\delta D$  y  $\delta^{18}O$  obtenidos para la lluvia de Puerto Wilches.

#### ▪ *Comportamiento isotópico del Estroncio*

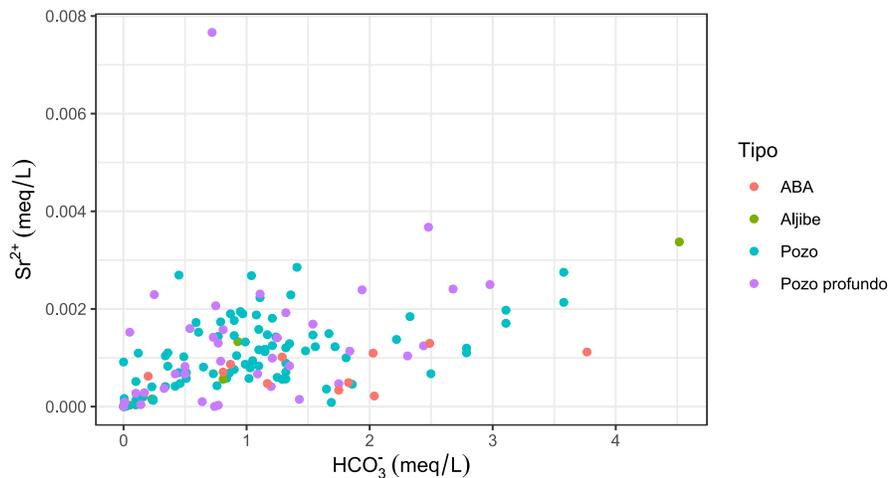
De acuerdo con el gráfico de la **Figura 4-13**, en los pozos al margen del Río Magdalena se observa un aumento de la concentración de estroncio en dirección al flujo, mientras que predomina una disminución en las relaciones de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  de estroncio, lo indica que el río está influenciando en la evolución del estroncio.

Por otra parte, los pozos abastecedores más lejanos al Río Magdalena presentan concentraciones y relaciones isotópicas de estroncio altas, lo que sugiere que en estos puntos se está generando un intercambio isotópico posiblemente por una mayor interacción con la roca, con influencia de meteorización de carbonatos, siendo más sobresaliente en el pozo ABA4. Dada la proporcionalidad que se aprecia entre el contenido de estroncio y el de carbonatos (**Figura 4-14**), se sugiere una relación existente entre ambas especies que no es tan fuerte dada la no predominancia de rocas carbonatadas en los acuíferos de la zona de estudio.



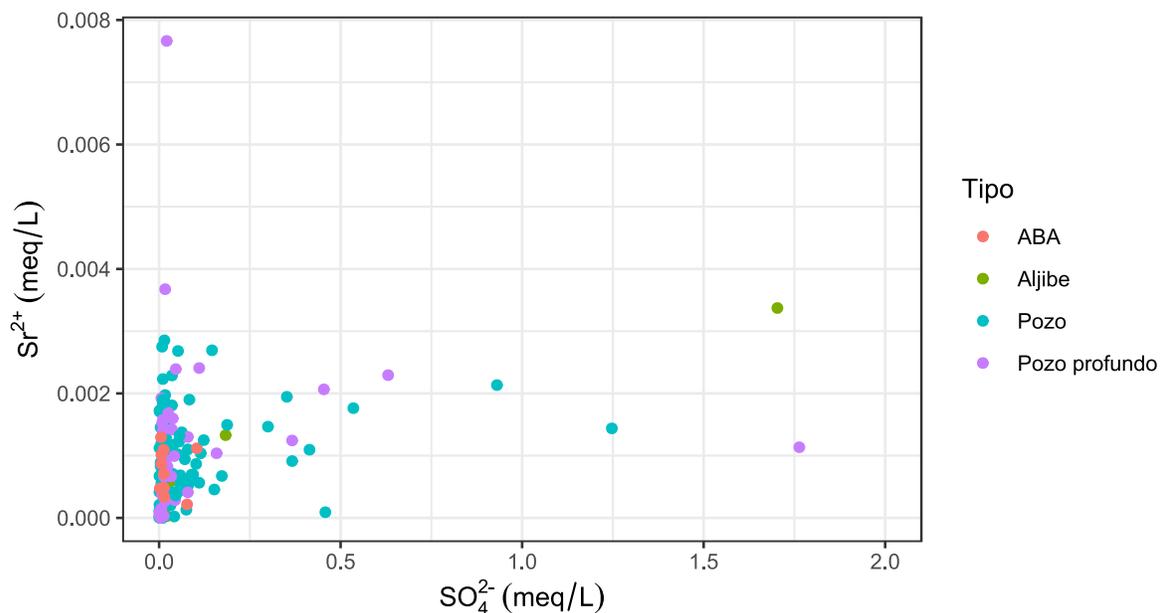
**Figura 4-13.** Relación isotópica de estroncio ( $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ ) vs  $[\text{Sr}]$  (mmol/L) para pozos abastecedores

Esta relación de proporcionalidad se observa principalmente en pozos artesanales, lo que puede sugerir la existencia de una mayor interacción con carbono inorgánico en comparación con los pozos abastecedores.



**Figura 4-14.** Relación entre bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) en muestras de agua de pozo.

También se observa que al igual que en todas las caracterizaciones anteriores, los pozos Santos 6 y Chiquita muestran valores ampliamente diferenciados, al igual que el pozo LIZAMA, que podría estar asociada a meteorización de carbonatos o evaporitas (yeso), o contaminación de aguas con productos de uso agrícola o doméstico (detergentes). Debido que no es claro el origen de este estroncio (Sr), se sugiere, además de la realización de ensayos de cuantificación de sulfatos (**Figura 4-15**), estudios del fraccionamiento de azufre 34 ( $^{34}\text{S}$ ) para establecer su posible origen (Glok-Galli et al., 2022) ya que teniendo las concentraciones del sulfato, no es posible hacer asociaciones directa dado la casi o nula relación con las concentraciones de estroncio.



**Figura 4-15.** Relación entre sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) en muestras s de agua de pozo.

Así, la concentración y la relación isotópica de estroncio puede sugerir o proporcionar herramientas adecuadas para la caracterización de cuerpos rocosos y su interacción con el agua. Como se observa, la tendencia para los pozos abastecedores cercanos al río y la diferenciación para aquellos que se encuentran lejos del río y cuerpos de agua superficiales, como Santos 6, Lizama y Chiquita.

### 4.1.2 Análisis por método gráfico

Para la estimación de los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  iniciales en el área de recarga, se tiene en cuenta el contexto ambiental sobre uso de suelos agrícolas, si bien la explotación de hidrocarburos predomina en la región, las profundidades en las que se trabaja en este sector hacen que las fuentes de carbono inorgánico al suelo sean principalmente el  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  y el  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$  en su zona de recarga. Sin embargo y de acuerdo con las recomendaciones de (Liang Feng Han et al., 2012), inicialmente se hará suponiendo solamente el aporte del suelo.

El uso agrícola del suelo en la región y la alta demanda en uso del agua por este sector indican predominancia de las plantas cultivadas, por lo que se trabaja suponiendo que el aporte del  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$  está dado por dichas plantas. Los cultivos que se destacan en la región son la palma africana, con una alta influencia de Puerto Wilches, Sabana de Torres, San Alberto y con una influencia media en Barrancabermeja y San Martín donde también se cultiva cacao y arroz respectivamente, mientras que en el sector de Aguachica predomina el cultivo de maíz.

Debido a que la palma, el cacao y el arroz son plantas que usan el mecanismo de fotosíntesis  $\text{C}_3$  (Agudelo-Castañeda et al., 2018; Paul Philp, 2014; H. M. Romero et al., 2007) y solamente el maíz utiliza el mecanismo  $\text{C}_4$  (Paul Philp, 2014), en las zonas de análisis de Aguachica se usará distinto fraccionamiento para  $\delta^{13}\text{C}_0$ . En una aproximación inicial, en el caso de plantas  $\text{C}_3$  se usará un fraccionamiento de recarga de  $-25\text{‰}$ , mientras que para plantas  $\text{C}_4$  el valor será de  $-17\text{‰}$ . Por su parte, para el  $^{14}\text{C}_0$  se usará un valor de 120 pMC, dado que hay varios valores de hasta 112 pMC y debido a procesos de fraccionamiento se espera que la atmosfera y las zonas de recarga tengan un pMC mayor (Liang Feng Han et al., 2012).

Los valores usados para las líneas a dibujar en la gráfica son los de la **Tabla 4-1**.

**Tabla 4-1.** Valores de fraccionamiento de  $^{13}\text{C}$  y contenido de  $^{14}\text{C}$  usados en el análisis por método gráfico

Valores	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		$^{14}\text{C}$ (pMC)
	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	

Inicial	-25	-17	120
Medio	-12.5	-8.5	60

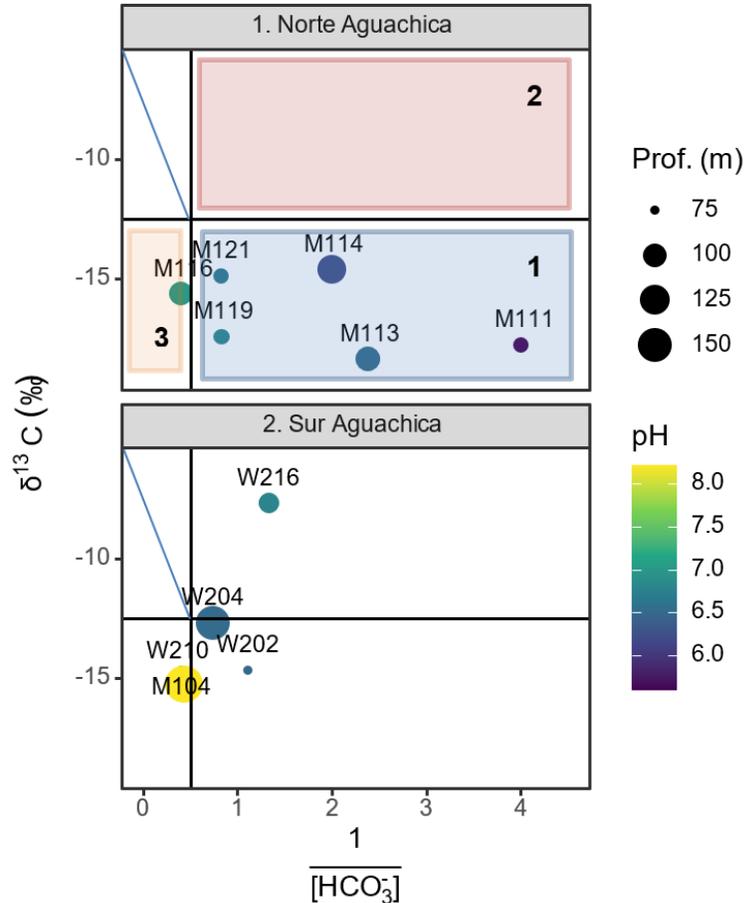
En el caso de la [DIC] el valor que se usará para trazar la línea en las gráficas será el correspondiente a 2 mol/L, con un inverso equivalente a 0,5; este valor es seleccionado debido a que es el valor intermedio de alcalinidades presentes en la zona (Grupo de Investigación HYDS, 2021a).

- *Análisis del sector con plantas tipo C<sub>4</sub>*

En los gráficos de las **Figura 4-16** y **Figura 4-17** se observan líneas de tendencia de acuerdo con lo indicado en la teoría del método gráfico en las regiones norte y sur de Aguachica, donde predominan las plantas tipo C<sub>4</sub>.

Inicialmente, en la **Figura 4-16**, para el norte de Aguachica la mayoría de los puntos están ubicados en la región 1, mientras que el punto M116 se encuentra en la región 3. En donde, la región 1, en los tres tipos de gráfico, indica agua que evoluciona en sistemas abiertos a CO<sub>2</sub> y dependiendo la disminución de contenido de <sup>14</sup>C, se puede sugerir una evolución que se mantiene en un sistema abierto o continúa hacia un sistema cerrado. Por su parte, una evolución hacia la región 3 se asocia con la introducción de fuentes de materia orgánica con un valor δ<sup>13</sup>C más negativo que el del suelo de la zona (Liang Feng Han et al., 2012).

Para el sur de Aguachica se observa que las muestras se encuentran en distintos cuadrantes, siendo predominante la cercanía a las líneas frontera en casi todos los casos, con excepción de la muestra W216, que está en la región 2. Mientras las muestras M104 y W210 están en la región 3, las demás muestras siguen en la región 1. La cercanía a la línea de tendencia en el eje x indica que se está dando una alta interacción con el CO<sub>2</sub> proveniente del suelo, comportamiento al que se asocian la mayoría de los pozos evaluados en esta región, con excepción del pozo W216, en el que su ubicación en la región 2 puede indicar procesos de dedolomitización y posterior precipitación de calcita, pérdida de CO<sub>2(g)</sub> y/o interacción con el CO<sub>2</sub> atmosférico dependiendo de la variación en <sup>14</sup>C. Por lo general se espera que en el proceso de disolución-precipitación disminuya el contenido de <sup>14</sup>C, mientras que con los otros procesos predomine la interacción en un sistema abierto, y así mismo altos contenidos de <sup>14</sup>C (Liang Feng Han et al., 2012).



**Figura 4-16.**  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $1/[\text{DIC}]$ , métodos por análisis gráfico en cercanías de Aguachica

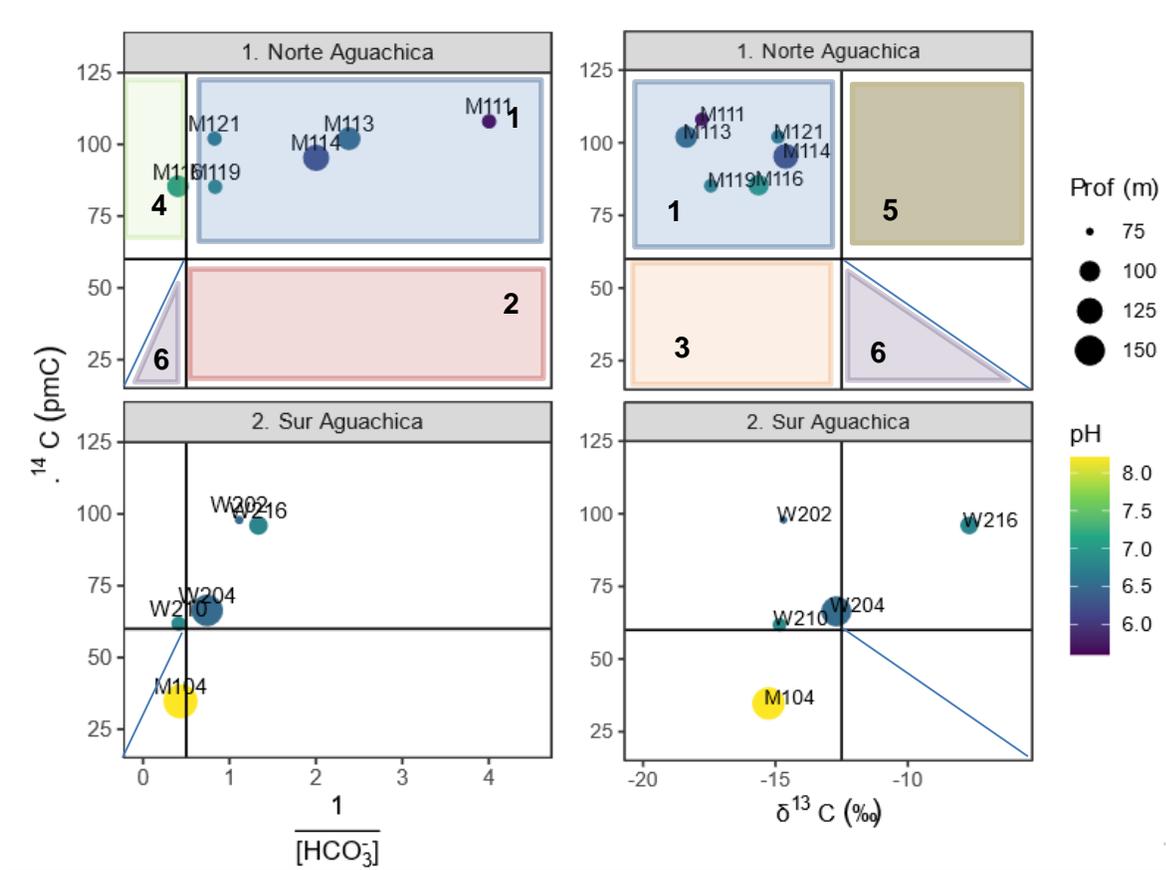
En la **Figura 4-17** se observa que para el norte de Aguachica todas las muestras están en la región 1, exceptuando la M116 que se encuentra en regiones distintas en los primeros dos gráficos, región 3 en el primer gráfico (**Figura 4-16**) y región 4 en el segundo gráfico (ver. **Figura 4-17**). Su comportamiento diferenciado puede indicar meteorización de silicatos por  $\text{CO}_2$  producido por oxidación de materia orgánica joven o con alto contenido de  $^{14}\text{C}$ .

Al sur de Aguachica, nuevamente, las muestras se encuentran dispersas en varias regiones, las muestras W202 y W216 están en la región 1 del segundo gráfico al igual que la muestra W204 que se encuentra bastante cerca al punto de equilibrio para un sistema cerrado

(intersección entre líneas vertical y horizontal), la muestra W210 en la región 4 que se relacionan con carbono adicional a partir de materia orgánica con altos contenidos de  $^{14}\text{C}$ , y la muestra M104 en la región 6 que es típica para aguas antiguas (Liang Feng Han et al., 2012).

En el tercer gráfico se tiene que la muestra W202 presenta un comportamiento similar que las muestras W204 y W210, las cuales están más cercanas a las líneas divisorias entre regiones, vertical y horizontal respectivamente, mientras la muestra W216 está en la región 5 y M104 en la región 3. En gráfico a la izquierda de la **Figura 4-17**, la región 5 se relaciona con procesos de metanogénesis que involucra materia orgánica de altos contenidos de  $^{14}\text{C}$  como vertederos, intercambio isotópico con carbonatos “jóvenes” y/o pérdida de  $\text{CO}_2(\text{g})$  (Liang Feng Han et al., 2012). Suponiendo que en el pozo W216 la evolución del DIC está controlada por procesos simples y de acuerdo con su ubicación en los otros dos gráficos, su comportamiento sugiere ser un pozo controlado por pérdida de  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

De acuerdo con la descripción anterior, las muestras del norte de Aguachica, a excepción de M116 parecen tener un comportamiento muy relacionado con la disolución de carbonatos marinos por  $\text{CO}_2(\text{suelo})$  y cuya cercanía a la línea vertical indica qué tan influenciada está por disolución de  $\text{CO}_2(\text{suelo})$ , ambos procesos descritos bajo condiciones de un sistema abierto, mientras que la muestra M116 indicaría un comportamiento mayormente relacionado con meteorización de silicatos que puede causar aumento en la [DIC] por paso de  $\text{CO}_2(\text{ac})$  sin reaccionar con carbonatos, acercando los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  a los valores del  $\text{CO}_2(\text{ac})$ , o indicar un proceso de precipitación de calcita, al igual que lo sugiere su cercanía en las gráficas presentadas en la **Figura 4-16** y **Figura 4-17** (izq) a la línea vertical divisoria entre las regiones que ocupa y la región 1.



**Figura 4-17.**  $^{14}\text{C}$  vs  $^{13}\text{C}$  (izq) y  $^{14}\text{C}$  vs  $1/[\text{DIC}]$  (der), comparación y análisis por método gráfico para cercanías de Aguachica

Para el sur de Aguachica se observa más heterogeneidad en los procesos involucrados, de lo cual resalta que la muestra W202 y W204 parecen estar muy relacionadas a la disolución de carbonatos e interacción directa con el  $\text{CO}_2(\text{suelo})$ , para la muestra W205 se observa influencia del intercambio isotópico en un sistema abierto entre el agua y el  $\text{CO}_2(\text{suelo})$ , mientras que para la muestra W210 puede ser predominante la meteorización de silicatos por transformación de  $\text{CO}_2$  que contiene  $^{14}\text{C}$  a DIC. Para la muestra M104 parece estar influenciada por más procesos complejos, mientras que la muestra W216 parece estar perdiendo  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

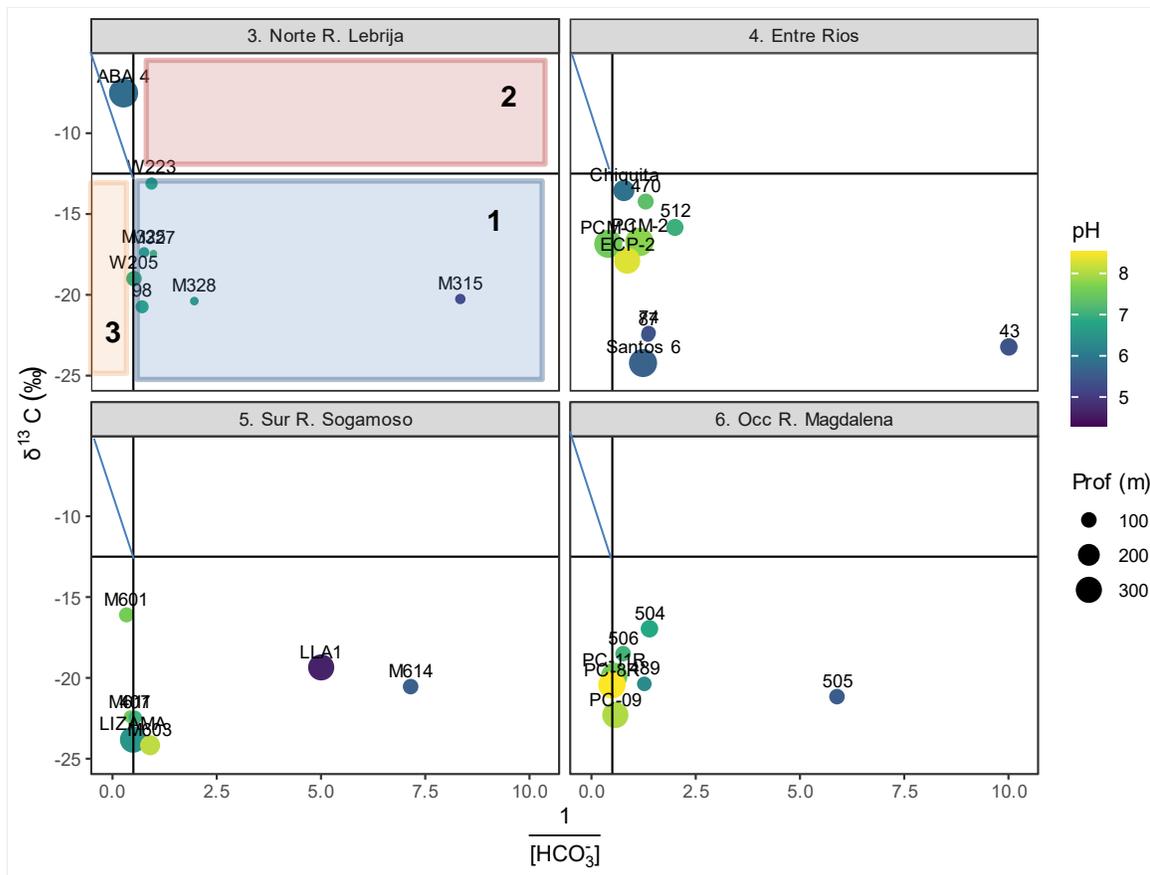
Así, lo que se observa en el norte de la zona, es que aparentemente predominan los procesos físicos y reacciones de tipo inorgánico incluyendo precipitación de calcita, meteorización de

silicatos en sistemas cerrados y disolución de minerales carbonatos e influencia de disolución del  $\text{CO}_2(\text{suelo})$  en sistemas abiertos.

▪ *Análisis del sector con plantas tipo  $C_3$*

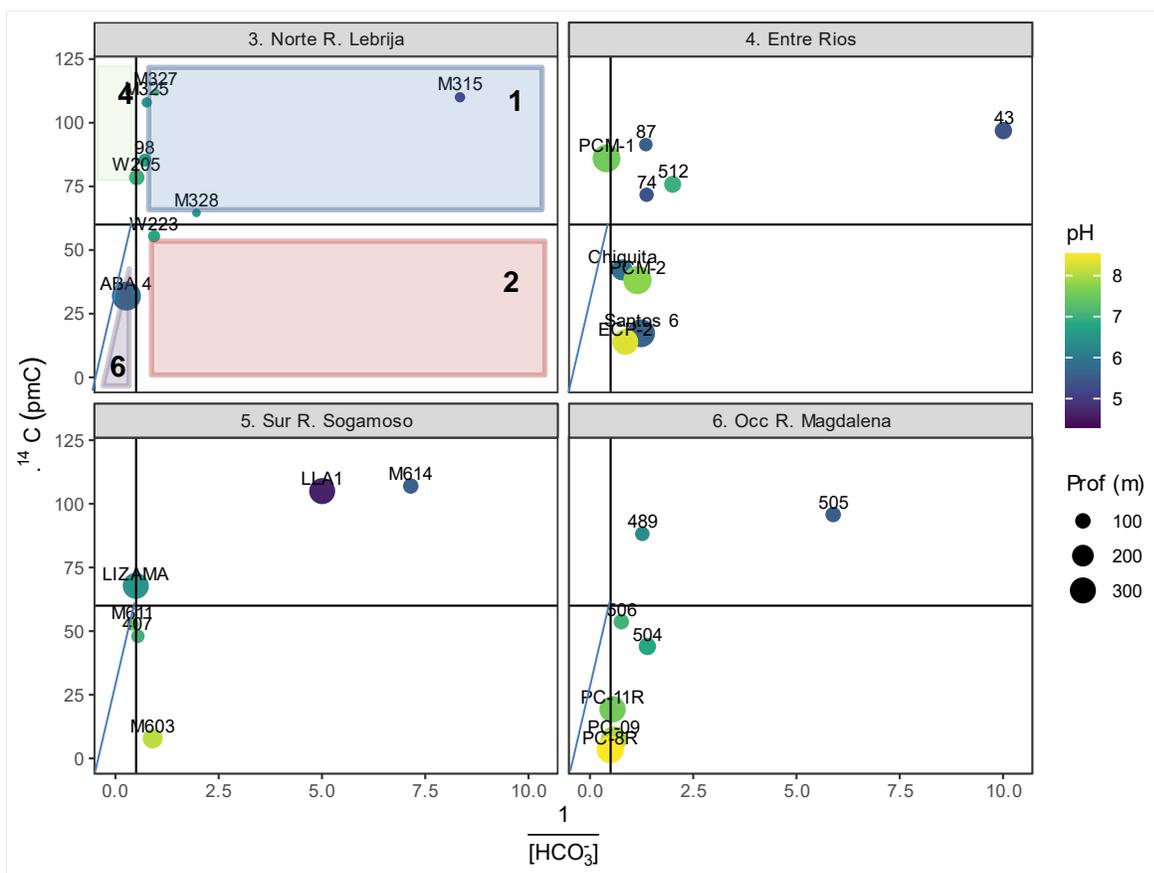
Para las zonas donde predominan los cultivos con plantas  $C_3$  se hizo un análisis similar al anterior que se ve reflejado en las **Figura 4-18**, **Figura 4-19** y **Figura 4-20** y la **Tabla 4-2**.

En la **Figura 4-18** se observa para todas las zonas que la mayoría de los pozos, aunque están en la región 1, presentan una tendencia hacia la región 3, en esta zona límite se indica la predominancia de interacciones con el suelo, con excepción de los pozos ABA 4, M315 en el norte del río Lebrija, 43 en Entre Ríos, M614 y Llanito al sur del río Sogamoso y 505 al occidente del río Magdalena.



**Figura 4-18.**  $^{13}\text{C}$  vs  $1/[\text{DIC}]$ , método de análisis gráfico para zonas con cultivos de plantas  $C_3$

El pozo ABA 4, tiene un comportamiento diferenciado, que no se define en este análisis, pero dada su cercanía a la línea Z sugiere, aunque no se esté analizando el pMC, que tiene una evolución hacia sistema cerrado, donde se tienen aportes de carbono a partir de fuentes principalmente libres de  $^{14}\text{C}$ . Mientras que los pozos M315 y 43 parecen estar presentando condiciones de baja evolución en sistema abierto. Los demás pozos (Llanito, M614 y 505) se ubican en la zona donde se puede dar evolución en un sistema abierto.

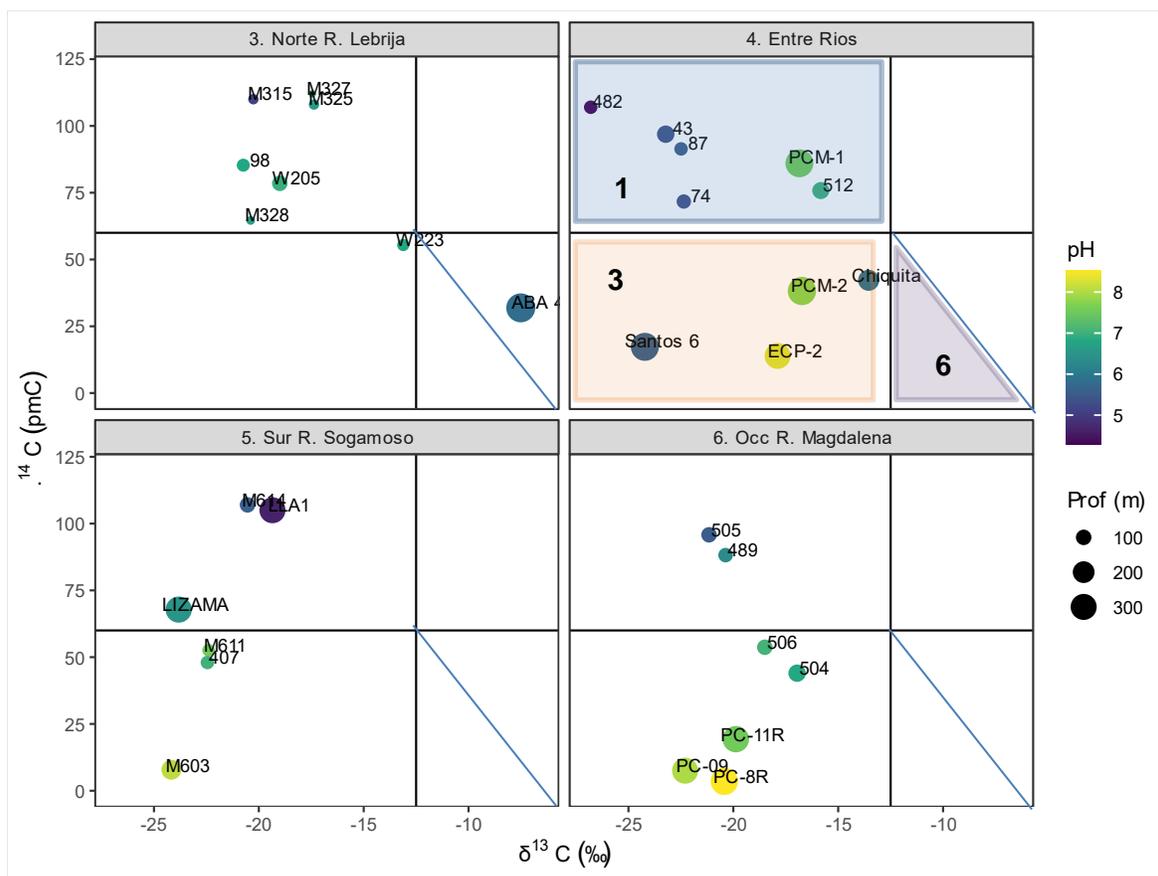


**Figura 4-19.** análisis por método gráfico de  $^{14}\text{C}$  (pMC) vs  $1/[\text{DIC}]$  en las zonas donde predomina el cultivo de plantas  $\text{C}_3$

Al analizar las variaciones de  $^{14}\text{C}$  (**Figura 4-19**) se presentan tendencias similares a las de la gráfica anterior hacia los límites entre regiones. Sin embargo, hay mayor heterogeneidad en la distribución de las muestras en las regiones diferenciadas, y algunos puntos presentan cercanía a la intersección entre las líneas en el eje vertical y horizontal. Destacando que el

bajo contenido de  $^{14}\text{C}$  en los pozos abastecedores en general hace que se presenten principalmente en la región 2, 6 y el límite entre estas. A excepción del pozo PCM-1 que comienza a mostrar tendencia de fuerte interacción con aportes de suelo.

Finalmente, en el análisis  $^{14}\text{C}$  (pMC) vs  $\delta^{13}\text{C}$  (**Figura 4-20**) se observa que predominan las regiones 1 y 3. A excepción del pozo abastecedor ABA 4, que se encuentra cercano a la línea z. De acuerdo con los comportamientos en las 3 gráficas (**Tabla 4-2**), los pozos ABA 4, LIZAMA, M611, 407, M603 y PC-8R tienen procesos de evolución del DIC complejos, o que involucran más de una fuente que aporte DIC al agua subterránea. Los pozos Chiquita, Santos 6, PCM-2, ECP-2, PC-11R, PC-09R, 506 y 504 indican procesos de precipitación de carbonatos, sin embargo, en el caso de los pozos abastecedores sus bajos valores tanto de  $^{14}\text{C}$  como de  $\delta^{13}\text{C}$  pueden involucrar procesos complejos con materia orgánica fósil.



**Figura 4-20.** análisis por método gráfico de  $^{14}\text{C}$  (pMC) vs  $\delta^{13}\text{C}$  en las zonas donde predomina el cultivo de plantas  $\text{C}_3$

**Tabla 4-2.** Análisis obtenido por el método gráfico para zonas donde predominan cultivos de plantas  $\text{C}_3$ 

<b>Elementos gráficos representativos</b>					
<b>Zona</b>	<b>Muestras</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>Proceso predominante</b>
Norte de Río Lebrija	ABA 4	Sobre Z	6	Sobre Z	Procesos complejos no descritos en análisis gráfico
	W205	x(a)	x(a)	1	
	W223	1	2	3	Cerca al punto de equilibrio, evolución hacia sistema cerrado, posible precipitación de carbonatos
	M315	1	1	1	Disolución de carbonatos marinos por $\text{CO}_2(\text{suelo})$ , la tendencia hacia la línea límite entre las regiones 1 y 3 en I, y 1 y 4 en II, pueden indicar aumento de la influencia del intercambio isotópico entre el agua y el $\text{CO}_2(\text{suelo})$ , con posible evolución hacia un sistema cerrado en ambas zonas
	M325	1	1	1	
	98	1	1	1	
	M328	1	1	1	
	M327	1	1	1	
	M325	1	1	1	
	Entre Ríos	482	1	1	1
43		1	1	1	
87		1	1	1	
74		1	1	1	
512		1	1	1	
	PCM-1	3	4	1	Meteorización de silicatos con aportes de $\text{CO}_2$ con alto contenido de $^{14}\text{C}$
	Chiquita	1	2	3	Si bien podría describir procesos de precipitación de carbonatos, es probable que existan otros factores influenciando debido a la cercanía de los puntos Chiquita y Santos 6 y su alta diferenciación en profundidad y el aporte
	Santos 6	1	2	3	

**Elementos gráficos  
representativos**

Zona	Muestras	I	II	III	Proceso predominante
					de DIC, además del alto fraccionamiento presentado y su cercanía a pozos productivos.
	PCM-2	1	2	3	De acuerdo con el comportamiento en los gráficos podría sugerirse también precipitación de carbonatos, sin embargo, el estar tan cerca de pozos productivos y del margen del Río Magdalena, teniendo unos valores tan bajos en los isótopos <sup>13</sup> C y <sup>14</sup> C pueden ser producto de procesos más complejos.
	ECP-2	1	2	3	
Sur Río	M614	1	1	1	Disolución de carbonatos marinos por CO <sub>2(suelo)</sub>
Sogamo	LLA1	1	1	1	
so	LIZAMA	x(a)	x(a)	1	Procesos complejos no descritos en análisis gráfico
	M611	3	3	6	
	407	1	3	2	
	M603	1	3	2	
Occiden	505	1	1	1	Disolución de carbonatos marinos por CO <sub>2(suelo)</sub>
te del	489	1	1	1	
Río	506	1	2	3	precipitación de carbonatos
Magdale	504	1	2	3	
na	PC-11R	1	2	3	Al igual que los pozos de la zona Entre Ríos, no pueden ser descritos por procesos simples dada su cercanía con pozos productivos y el alto fraccionamiento en <sup>13</sup> C, al igual que el bajo pMC en <sup>14</sup> C, además de su cercanía a los límites descritos para el pozo PC-8R
	PC-09	1	2	3	

**Elementos gráficos representativos**

Zona	Muestras	I	II	III	Proceso predominante
	PC-8R	x(a)	x(b)	3	Procesos complejos no descritos en análisis gráfico

Al comparar las asociaciones que se dan a partir del análisis gráfico, los procesos de evolución del DIC en cercanías de Aguachica, al norte del Río Lebrija y en el sector denominado Entre ríos, están siendo controlados por interacciones de sistema abierto, con excepción del comportamiento observado para los pozos abastecedores, donde los comportamientos se vuelven más heterogéneos y las interacciones más complejas, al igual que al sur del Río Sogamoso y al occidente del Río Magdalena.

Si bien, este no es un análisis definitivo, da una idea de qué procesos pueden estar predominando en la zona, con los siguientes análisis, involucrando otras características, se confirma o rectifica las inferencias hechas en el análisis primario de datos. Considerando que en la zona donde predominan los cultivos de plantas tipo  $\text{C}_3$  no se puede suponer tan fácilmente un comportamiento asociado al  $\text{CO}_2(\text{suelo})$  ya que los valores de fraccionamiento esperados son similares a los asociados al producto de biodegradación de materia orgánica en sistema abierto.

En los casos en los que este análisis sugiere disolución de carbonatos es probable que se estén dando varios procesos diferentes a esta disolución, debido a que en la zona predomina la meteorización de silicatos y el tiempo de permanencia del agua subterránea en los acuíferos es relativamente corto. Sin embargo, no se descartan aportes puntuales al DIC de fuentes de carbonatos dada la heterogeneidad de la zona, la predominancia de bicarbonato como ion mayoritario y el lavado de materiales calcáreos provenientes de la cordillera oriental.

### 4.1.3 Estimación de $\delta^{13}\text{C}$ teóricos como resultados de reacciones inorgánicas

Los cálculos se hacen teniendo en cuenta las ecuaciones, reacciones y valores presentados en la sección 3.2.3. Suponiendo que los acuíferos están en un estado de equilibrio, a partir de los datos de  $^{13}\text{C}$  iniciales (**Tabla 3-6**) para la disolución de carbonatos,  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  y  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$  se cuantificó el  $\delta^{13}\text{C}$  esperado si la influencia de estos 3 procesos fuera del 50% o 100% en cada caso y correspondientes mezclas.

De acuerdo con los cálculos y suponiendo un aporte total de  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$ , con excepción del pozo W216, donde si se asume una recarga después de la época preindustrial o actual, o sea un valor de  $\delta^{13}\text{C}$  en  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  igual  $-8,3\text{‰}$ , se obtiene un valor calculado de  $-6,42\text{‰}$  contra  $-7,68\text{‰}$  del valor real con una diferencia de 16%. lo que podría indicar un aporte importante de la atmósfera a este. Para los demás pozos la comparación de los valores calculados y valores reales muestra una diferenciación superior al 38%, lo que confirma que aunque los tiempos de tránsito del agua son relativamente cortos (meses), teniendo zonas de recarga y descarga locales, el  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  tiene poca influencia en la evolución del DIC en la zona.

En caso de aportes de carbonatos y su dependencia de otra fuente de  $\text{CO}_2$ , para que se dé meteorización se supone que los resultados en sistemas abiertos son de un 50/50 con  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$  o  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  y en sistemas cerrados presentará una variación similar al aporte del suelo. Teniendo en cuenta que la variación de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonato}}$  puede ser de 0 a  $-10\text{‰}$ , tomando estos valores como los límites para hacer cálculos, suponiendo que se da fraccionamiento dependiente del suelo (tipo de planta), con los valores predeterminados anteriormente, el pozo W216 logra tener un 4% de diferencia (valor real  $-7,68\text{‰}$ , valor calculado  $-8,00\text{‰}$ ). Mientras que los pozos W223 y 470 tienen un 8% (valores reales  $-13,11\text{‰}$  y  $-14,23\text{‰}$ , valores calculados  $-12,07\text{‰}$  y  $-13,04\text{‰}$  respectivamente), usando en estos casos un valor de fraccionamiento de  $-10\text{‰}$  para carbonatos, lo que no es consistente en el caso de W216 para un sistema abierto dado su alto contenido de carbono moderno ( $^{14}\text{C}$  de 96 pMC) que sugiere fuentes de DIC que aportan  $^{14}\text{C}$ , coincidiendo con la ubicación en los gráficos de la sección 4.1.1. En el caso del pozo W223, el contenido de carbono moderno ( $^{14}\text{C}$  de 55 pMC) indica que ha recibido mayor influencia de fuentes libres de  $^{14}\text{C}$ , lo que sería consistente con una evolución de sistema cerrado que coincide con la descripción por el método de análisis gráfico presentada en la **Tabla 4-2**. En el caso del pozo 470 no se puede hacer esta comparación debido a que su baja [DIC] no permitió hacer el análisis de  $^{14}\text{C}$ .

Los valores iniciales de  $\delta^{13}\text{C}$  de  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  y para aportes del carbonato son bastante altos (cerca de cero), por lo que sólo tendrían similitud con los valores presentados por los pozos ABA 4 y W216 (7,51‰ y 7,68‰ respectivamente) si se supone un aporte 50/50. Sin embargo, la diferencia en profundidades y en  $^{14}\text{C}$  muestra que se están dando procesos diferenciados, en donde el aporte de  $\text{CO}_{2(\text{atm})}$  es más consistente con los valores para W216, mientras que el pozo ABA 4 parece tener mayor aporte de fuentes libres de  $^{14}\text{C}$ , como  $\text{CO}_{2(\text{geo})}$ , pero sin presentar similitud con valores teóricos, se puede esperar un proceso de evolución del DIC más complejo que también involucre degradación de especies orgánicas.

Sin embargo, las mayores coincidencias, entre los valores teóricos y los valores medidos suponiendo un aporte total de las fuentes de carbono inorgánico analizadas, se da en resultados con aportes de  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$  para 10 muestras presentando diferencias iguales o menores a un 10%. Distribuidos en toda la zona ( **Tabla 4-3**), principalmente al sur del Aguachica y al sur del río Sogamoso. Sin embargo, en esta última zona el análisis por método gráfico indica que se presentan procesos complejos, por lo que su similitud en el cálculo teórico no puede confirmar qué predomina en la evolución del DIC, lo que sí confirma, es la influencia de fuentes orgánicas ya que el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  del  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$  en esta zona se relaciona directamente con los valores de los procesos de biodegradación de materia orgánica.

Para el pozo M116 el análisis gráfico sugirió meteorización de silicatos y precipitación de calcita, lo que podría ser consistente con el aumento de mineralización en la zona norte en acuíferos silicatados de acuerdo con el contexto hidroquímico, y su alta [DIC]. Sin embargo, un menor empobrecimiento de  $^{13}\text{C}$  y un alto pMC sugieren, además, un aporte inicial de  $\text{CO}_2$  de sistema abierto, lo que se puede correlacionar con el valor teórico por aportes del suelo. En el caso de la muestra M121, que de acuerdo con la posición siempre en la región 1 en los gráficos de la sección **4.1.1**, pero bastante cerca a los límites, lo que puede indicar interacción importante directa con el suelo. Al sur de Aguachica, están los pozos W202, W204 y W210, mientras para el pozo W202 la similitud con el valor calculado concuerda con su alto pMC y su  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y la descripción relacionada con interacción con el suelo. En el caso de los pozos W204 y W210 el bajo pMC indicaría evoluciones de sistema cerrado.

**Tabla 4-3.** comparación de valores calculados y reales para los pozos que presentan mayor similitud, suponiendo aportes de CO<sub>2(suelo)</sub>

Pozo	Zona	Prof.	<sup>14</sup> C pMC	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		Diferencia (%)
				Real	Calculado	
M116	Norte Aguachica	100	85.40	-15.64	-16.16	3.32
M121		80	102.00	-14.9	-14.39	3.44
W202		75	97.90	-14.7	-13.32	9.38
W204	Sur Aguachica	150	66.40	-12.7	-11.76	7.38
W210		80	61.80	-14.85	-15.35	3.41
M328	Norte Río Lebrija	55	64.60	-20.39	-22.14	8.56
M603		165	7.84	-24.17	-25.99	7.54
407	Sur R. Sogamoso	80	48.00	-22.45	-24.20	7.81
LIZAMA		303	67.80	-23.82	-21.41	10.11
489	Occ. R. Magdalena	90	88.20	-20.37	-20.15	1.09

Al norte del Río Lebrija al igual que al occidente del Río Magdalena se tiene una sola muestra, que presenta un valor experimental similar al calculado, presentando un pMC que indicaría evolución hacia sistemas cerrados si el <sup>14</sup>C estuviera siendo afectado por procesos geoquímicos y no por decaimiento.

Finalmente, al sur del Río Sogamoso los tres pozos en que se presentan valores similares al valor calculado por aportes del suelo no son descritos con una evolución del DIC de procesos simples de acuerdo con el método gráfico, lo que puede indicar mezcla de aportes de DIC y que el uso de estas aproximaciones en el cálculo de valores teóricos no es un análisis con el que se pueda llegar a conclusiones de manera aislada.

#### 4.1.4 Análisis de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y su relación con procesos biológicos y oxidación química de especies orgánicas de especies orgánicas

En este caso la discusión se basa en análisis comparativos de los valores de fraccionamiento de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCP}}$  y  $^{14}\text{C}$  para evaluar su posible aporte al DIC en los acuíferos. Dada la amplia cantidad de factores que afectan los procesos de biodegradación se espera que los aportes de DIC en las zonas donde predominan, dichos procesos, tenga valores de fraccionamiento similares o más negativos a los de los compuestos orgánicos usados como sustrato, principalmente  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCP}}$ .

De acuerdo con los análisis fisicoquímicos hay poca presencia de especies orgánicas en el agua disuelta. Teniendo en cuenta que se tienen análisis de 179 muestras de la zona, se identificó en el 19% la presencia de grasas y aceites con concentraciones que van desde 10 mg/L hasta 65 mg/L, esta última concentración encontrada en el pozo ABA 4. Mientras que los hidrocarburos totales solo se encuentran en un 4% de los puntos, es decir 7 muestras pertenecientes a pozos, dentro de los que se incluye de nuevo el pozo ABA 4 con 11 mg/L.

En la cuantificación de BTEX se tiene límite de detección de 0,25  $\mu\text{g/L}$  para cada compuesto (son 6 los compuestos asociados), y se identificaron en varios puntos en concentraciones que van desde 7.6 $\mu\text{g/L}$  a 1 mg/L. Para esta campaña de campo no hay información sobre HAP, sin embargo, en otros análisis fisicoquímicos se ha resaltado la presencia de estos compuestos que dan una idea de la vulnerabilidad de los acuíferos de la zona a la difusión de derivados de petróleo.

Así mismo, en las tablas presentadas a continuación (de la **Tabla 4-4** a **Tabla 4-9**) se observa una amplia diferenciación entre los resultados de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  y el valor usado para  $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCP}}$  lo que indica que los hidrocarburos no son una especie predominante o que influyan de manera importante en el fraccionamiento del DOC en la época de muestreo.

De acuerdo con la **Tabla 4-4** en cercanías de Aguachica no se observa influencia importante de biodegradación hidrocarburos en la evolución del DIC teniendo en cuenta los valores más altos de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y altos valores para porcentajes de carbono moderno que no se esperaría para el DIC que evoluciona teniendo aportes importantes de hidrocarburos. Sin embargo, en las muestras M121 y M119 se tienen valores de 19 mg/L y 18 mg/L de grasas y aceites respectivamente, pero las diferencias en valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  pueden relacionarse con que estos contaminantes no han estado presentes suficiente tiempo para que se dé su degradación.

**Tabla 4-4.** Valores  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  utilizados para análisis relacionados con especies orgánicas en los pozos al Norte de Aguachica

Pozo	Prof. (m)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCP}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰)	$^{14}\text{C}$ (pMC)
M111	80	-21,75	-27,4	-17,78	108,00
M114	120	-21,10	-27,4	-14,61	95,30
M121	80	-19,95	-27,4	-14,90	102,00
M113	105	-19,35	-27,4	-18,37	102,00
M116	100	-19,03	-27,4	-15,64	85,40
M119	80	-19,14	-27,4	-17,44	85,20

Al sur de Aguachica (**Tabla 4-5**), la diferencia de fraccionamiento entre los valores para las especies orgánicas, incluyendo hidrocarburos, es aún mayor, por lo que es posible que la disminución en  $^{14}\text{C}$  se asocie más a evolución hacia sistema cerrado que por influencia de hidrocarburos.

**Tabla 4-5.** Valores  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  utilizados para análisis relacionados con especies orgánicas en los pozos al sur de Aguachica

Pozo	Prof. (m)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCP}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰)	$^{14}\text{C}$ (pMC)
W204	150	-22,20	-27,4	-12,70	66,40
W202	75	-20,79	-27,4	-14,70	97,90
W216	90	-20,31	-27,4	-7,68	96,00
W210	80	-24,02	-27,4	-14,85	61,80
M104	168	-20,34	-27,4	-15,26	34,70

Al norte del río Lebrija (**Tabla 4-6**) predominan los valores altos para  $^{14}\text{C}$ , lo que sugiere que no hay relación directa con aportes de biodegradación de hidrocarburos en la evolución del DIC. Sin embargo, destaca que el pozo ABA 4 sea el pozo que tienen mayor presencia de especies orgánicas, incluyendo grasas y aceites y BTEX, por lo que se esperaría un

fraccionamiento similar al del DOC o al esperado para los hidrocarburos, pero presente un fraccionamiento tan diferente. Esto puede indicar que debido a la profundidad del pozo haya ausencia de sustratos para biodegradar los compuestos orgánicos o que se esté dando influencia de evolución del DIC por el lavado de materiales calcáreos junto con la biodegradación de los compuestos orgánicos. El aporte por disolución de carbonatos coincidiría con su cercanía a la cordillera oriental.

**Tabla 4-6.** Valores  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  utilizados para análisis relacionados con especies orgánicas en los pozos al norte del Río Lebrija

Tipo	Nombre	Prof. (m)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCP}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰)	$^{14}\text{C}$ (pMC)
	M325	60	-19,68	-27,4	-17,37	108,00
	M327	54	-19,35	-27,4	-17,45	112,00
	M328	55	-	-27,4	-20,39	64,60
Pozo	W205	100	-22,90	-27,4	-19,00	78,50
	98	76	-18,52	-27,4	-20,74	85,30
	M315	60	-20,02	-27,4	-20,26	110,00
	W223	70	-19,09	-27,4	-13,11	55,40
ABA	ABA 4	385	-	-27,4	-7,51	31,90

En los puntos ubicados en la Meseta de San Rafael y cercanías (**Tabla 4-7**) se observa para los pozos artesanales el predominio de un alto fraccionamiento, excepto para 512 y 470, así mismo un alto pMC que puede indicar que se da una influencia de la degradación de compuestos orgánicos relacionados a materia orgánica reciente y no tanto a hidrocarburos. Sin embargo, esta materia orgánica parece no estar relacionada con el DOC que fue analizado.

En los pozos abastecedores se presentan valores menos negativos de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  lo que indica baja relación con degradación de especies orgánicas o, al igual que en ABA 4, predominancia de otros procesos o fuentes de DIC. Con excepción del pozo Santos 6 que presenta un su

bajo contenido de  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  y un valor más negativo de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  sí podría relacionarse con aportes de hidrocarburos.

**Tabla 4-7.** Valores  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  utilizados para análisis relacionados con especies orgánicas en los pozos en Entre ríos

Tipo	Nombre	Prof. (m)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCP}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰)	$^{14}\text{C}$ (pMC)
Pozo	482	80	-21,93	-27,4	-26,80	107,00
	43	125	-19,62	-27,4	-23,22	96,90
	87	80	-	-27,4	-22,49	91,40
	74	88	-18,64	-27,4	-22,36	71,70
	512	120	-22,28	-27,4	-15,83	75,80
	470	105	-20,17	-27,4	-14,23	-
	Chiquita	186	-	-27,4	-13,55	42,20
ABA	Santos 6	355	-	-27,4	-24,22	17,30
	PCM-2	365	-	-27,4	-16,73	38,20
	ECP-2	298	-	-27,4	-17,89	13,90
	PCM-1	352	-	-27,4	-16,85	86,00

Al sur del río Sogamoso (**Tabla 4-8**) se observan también valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  más negativos, mientras que M614 y LLA1 presentan altos pMC lo que sugiere que no hay aporte importante de hidrocarburos en la evolución del DIC, pero probablemente exista una influencia del DOC presente, dada la similitud de valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  en el caso del pozo M614. En el caso de los pozos 407, M611 y Lizama los valores son más negativos y se correlacionan con pMC un poco más bajos que sugieren ser producto de evolución de sistema cerrado o mezcla de fuentes con aportes de sustancias orgánicas fósiles, o sea, hidrocarburos, sin embargo, dada la ambigüedad que generan estos datos también por ser de los pozos límites al sur, no es posible correlacionarlos totalmente con un proceso o la mezcla de varios procesos. En el caso del pozo M603, se observa un alto fraccionamiento y un bajo pMC que se asocia con una fuerte influencia de biodegradación de hidrocarburos en la evolución del DIC.

**Tabla 4-8.** Valores  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  utilizados para análisis relacionados con especies orgánicas en los pozos al sur del Río Sogamoso

Tipo	Nombre	Prof. (m)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCP}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰)	$^{14}\text{C}$ (pMC)
	M601	95	-22,28	-27,4	-16,10	-
	M614	100	-20,71	-27,4	-20,54	107,00
Pozo	407	80	-24,06	-27,4	-22,45	48,00
	M611	72	-21,12	-27,4	-22,40	52,60
	M603	165	-21,46	-27,4	-24,17	7,84
ABA	LIZAMA	303	-	-27,4	-23,82	67,80
	LLA1	300	-	-27,4	-19,35	105,00

Al occidente del Río Magdalena los pozos abastecedores son los que pueden tener mayor correlación con el aporte de hidrocarburos a la evolución del DIC dados sus bajos pMC. En los otros pozos se puede observar una correlación más fuerte con los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  dada la variación en los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  que parecieran depender de los cambios en DOC, siendo más notoria su influencia en el pozo 505 que junto a su valor de pMC indica aportes muy recientes.

**Tabla 4-9.** Valores  $\delta^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  utilizados para análisis relacionados con especies orgánicas en los pozos al Occidente del Río Magdalena

Tipo	Nombre	Prof. (m)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCP}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰)	$^{14}\text{C}$ (pMC)
	489	90	-24,10	-27,4	-20,37	88,20
	506	100	-21,91	-27,4	-18,50	53,70
Pozo	504	125	-20,40	-27,4	-16,96	44,00
	505	100	-22,43	-27,4	-21,16	95,80
ABA	PC-11R	310	-	-27,4	-19,88	19,30

PC-8R	335	-	-27,4	-20,43	3,49
PC-09	300	-	-27,4	-22,30	7,49

## 4.2 Discusión

La amplia interpretación de resultados hace evidente la complejidad y mezcla de procesos que afectan la evolución del DIC, así como las variadas formas y herramientas que ayudan a interpretar los comportamientos a partir de los análisis isotópicos, como lo son las relaciones que se pueden hacer a priori, pero también los análisis gráficos y cálculos teóricos que son más útiles cuando uno de los procesos es predominante y no tanto cuando, como en este caso, se observa una mezcla de procesos. Así mismo, otros análisis isotópicos como los del fraccionamiento del agua y la composición isotópica de estroncio son útiles para confirmar y deducir comportamientos. La extensión de la zona de estudio también permite comparar la variación de las tendencias teniendo en cuenta diferentes fuentes y procesos que aportan DIC a los cuerpos de agua subterránea, por variación geográfica.

En los valores de fraccionamiento isotópico del agua ( $\delta D$  y  $\delta^{18}O$ ) se aprecia en el caso de las lluvias y algunas fuentes superficiales el efecto de continentalidad, aunque para el agua subterránea no se encuentra una tendencia definida, sí hay diferencias marcadas en algunos casos por cercanía a fuentes de agua superficial, lo que podría indicar conexión directa con la misma, como ocurre para los puntos M111, M114 y W216 que presentan fraccionamiento similar al de la lluvia de Aguachica. Sin embargo, la variación en los valores no muestra comportamientos predecibles, aun cuando se encuentren en la misma unidad hidrogeológica, lo cual resalta la mezcla y diferencia en los procesos que modifican el agua con la que se están recargando los acuíferos de la zona.

Dentro de los procesos que pueden aportar DIC a los cuerpos de agua subterránea destacan la interacción con  $CO_{2(atm)}$ ,  $CO_{2(suelo)}$ ,  $CO_{2(geo)}$  y  $CO_2$  producto de procesos de biodegradación de especies orgánicas del suelo o relacionadas con hidrocarburos. Dado que en esta zona no prevalece la meteorización de carbonatos y que para el  $CO_{2(geo)}$  se esperan valores cercanos a cero y en algunos casos positivos y dada la profundidad de los pozos, y por ende su limitada conexión con la atmósfera, se sugiere que los procesos predominantes en la zona son los que involucran especies orgánicas.

De manera general, en el área de estudio, se observa que, hacia el norte, en cercanías de Aguachica predominan los procesos relacionados con evolución por aportes de  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$ , sugiriendo un sistema abierto al norte de Aguachica, mientras que al sur parece que la evolución se va dando hacia sistema cerrado.

En la parte central, correspondiente a norte del Río Lebrija y cercanías a la Meseta de San Rafael hay más ambigüedad en las interpretaciones y no es posible precisar un proceso predominante, por lo que se puede dar mezcla de fuentes que generan cambios en la evolución del DIC, entre los que predominan  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$  y aporte por biodegradación de materia orgánica joven o con alto pMC, sin embargo la evolución del DIC parece no mostrar variación en función del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  analizado en la misma campaña. Se resalta también que en las cercanías a *Entre Ríos* es donde se observa mayor heterogeneidad, siendo esto consistente con el hecho de ser una zona de recarga local como fue descrita en el contexto hidroquímico, capítulo 2.4.

Hacia el sur, de acuerdo con el análisis gráfico, se da una mezcla de procesos, mientras que los cálculos teóricos indican que hay una fuerte relación con aportes del suelo, pero debido a la similitud de fraccionamiento por aportes de biodegradación de materia orgánica, no se descarta la presencia de este último proceso.

Al occidente del Río Magdalena se observa una evolución en sentido sur norte, influenciada por materia orgánica presente en la época de muestreo, pero, las bajas concentraciones no permiten asociar el DOC a un compuesto o grupo de compuestos químicos. Sin embargo, las altas variaciones en los valores de  $^{14}\text{C}$ , pasando de valores mayores de 90 (como los observados en varios pozos artesanales en la zona) a valores menores a 50, incluso cercanos a cero en pMC, que permiten hacer una correlación entre el DIC presente en los pozos abastecedores y la biodegradación de hidrocarburos.

También se destacan muestras puntuales en las que, debido a su disparidad en los resultados de varios parámetros, su comportamiento puede ser asociado con evoluciones por importantes aportes de fuentes predominantes; W216 se relaciona con fuentes inorgánicas y de sistema abierto como aportes de la atmósfera y, en menor medida, por disolución de carbonatos y quizá  $\text{CO}_{2(\text{suelo})}$ .

ABA 4 presenta los valores más altos en cuanto a presencia de especies orgánicas entre las que se incluyen grasas y aceites, BTEX e hidrocarburos totales, pero sus análisis isotópicos se relacionan también con la disolución de carbonatos en sistema cerrado, lo que indica que las fuentes orgánicas influyen en la evolución del DIC en este pozo, pero no son predominantes, lo cual es coherente con su profundidad de 385 m y la cantidad de procesos que pueden estar involucrados, acorde no solo en el análisis primario, sino en el análisis por método gráfico y aunque presenta similitudes en el cálculo teórico con el comportamiento de un sistema abierto su bajo  $^{14}\text{C}$  hace que se rechace esta hipótesis teniendo en cuenta que se espera que la atmósfera tenga un valor de pMC alto. Además, que no se especifica si el pozo está recibiendo aportes de agua de una sola o varias unidades hidrogeológicas.

PCM-1 parece tener aportes del suelo y una evolución hacia sistema abierto. 505 se sale de las tendencias observadas al occidente del Río Magdalena denotando su relación con el fraccionamiento de DOC.

Finalmente, la vulnerabilidad del agua subterránea es alta con respecto a la probabilidad de contaminación. Sin embargo, por una parte, la conexión entre agua subterránea y superficial, tanto en zonas de recarga como en zonas de descarga, y su poco tiempo de residencia (meses), permite que las especies disueltas no permanezcan tanto tiempo en el acuífero y logren ser transportadas. Y, por otra parte, esta vulnerabilidad se disminuye por la respuesta del acuífero, esta respuesta se basa en la capacidad transformadora que tiene el ecosistema subterráneo mediante la (bio)degradación de las especies xenobióticas en especies que no alteran el ambiente del acuífero.

Teniendo en cuenta lo anterior y que en la mayoría de los pozos no hay rastro de las especies orgánicas relacionadas con hidrocarburos, más específicamente en el  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ , pero los resultados para el DIC muestran en variados casos que uno de los procesos por los que atravesó el DIC se relaciona con la transformación de especies orgánicas que presenta un fraccionamiento más negativo y un bajo pMC, se puede relacionar principalmente con hidrocarburos.



## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

El análisis en diferentes pozos de agua subterránea del Valle medio del Magdalena, a través de estudios isotópicos de carbono ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  y  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ ), isótopos en agua ( $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) e isótopos de estroncio ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ), logró diferenciar los procesos predominantes de manera local en el área de estudio, como es el caso de norte y sur de Aguachica en el que la evolución del DIC es liderada por aportes inorgánicos como los correspondientes al suelo. Esto se evidencia con la estimación de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  a partir de cálculos teniendo en cuenta los equilibrios químicos y la influencia de parámetros como la alta temperatura en la zona.

Acorde a los resultados isotópicos, cuando se avanza hacia el sur de la zona de estudio se observa que los procesos predominantes de manera local se vuelven complejos de acuerdo con los análisis por método gráfico y las comparaciones de las relaciones isotópicas de  $^{13}\text{C}$  de DIC y DOC, lo cual puede estar influenciado a la interacción con la materia orgánica. Al occidente del Río Magdalena se puede observar una evolución del DIC consistente con la materia orgánica presente al momento del muestreo.

Los análisis de Porcentaje de Carbono Moderno ( $^{14}\text{C}$  pMC) permitieron diferenciar la antigüedad de estas fuentes y los procesos geoquímicos que influían la evolución del DIC, siendo relevantes en los casos en los que el aporte de carbono a partir de minerales carbonatos modifica la evolución del DIC (pozo ABA4) o los casos en los que la influencia se puede dar a partir de materia orgánica reciente y antigua como lo que se evidencia principalmente en las zonas denominadas Norte del Río Lebrija, Entre Ríos, Sur del Río Sogamoso y occidente del río Magdalena. Esto permite sugerir que en algunos puntos se están dando modificaciones del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  debido a la presencia de especies orgánicas

derivadas de hidrocarburos que estuvieron presentes previamente en los cuerpos de agua subterránea, principalmente en algunos pozos abastecedores y al sur del área de estudio.

Los análisis isotópicos de  $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  permite evidenciar que, durante el tránsito del agua a través de cuerpos rocosos subterráneos, las interacciones fluido-roca en la zona norte del VMM no son predominantes en la evolución del DIC, exceptuando el pozo ABA4.

Las tendencias observadas en los análisis isotópicos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  permiten evidenciar la dirección de evolución y flujo que se da en los pozos abastecedores más alejados de la cordillera (PC-8R, PC-09, PC-11R, ECP-2, LLA1, PCM-2, PCM-1), mientras que se observa una desconexión total en los pozos más cercanos a la cordillera (ABA4, Chiquita, Santos 6, LIZAMA).

Con lo anterior se demuestra la utilidad de estos análisis isotópicos en especial los hechos para el DIC ya que, la caracterización fisicoquímica de la época de muestreo y hasta los resultados de los análisis de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$  no dan indicios de que haya presencia actual o contaminación por hidrocarburos, (con excepción del pozo ABA4) y, sin embargo, el análisis muestra que los diferentes procesos involucrados en la evolución del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , incluyen predominancia de hidrocarburos o materia orgánica en gran parte del sur del área de estudio.

Es importante aclarar que, si bien los análisis isotópicos son de gran ayuda para definir la posible proveniencia de las especies disueltas de DIC, estos resultados no deben ser analizados de manera aislada, sino que siempre se deben tratar como un análisis complementario a la caracterización fisicoquímica para poder relacionar adecuadamente los resultados con las posibles fuentes de carbono.

## 5.2 Recomendaciones

Debido a que la evolución del DOC es igual o más compleja que el DIC, se sugiere extender los estudios enfocados a su caracterización en variabilidad para poder identificar más compuestos, además de ampliar el alcance, intentar mejorar condiciones analíticas

disminuyendo los límites de detección de los análisis fisicoquímicos, buscando poder discriminar de una forma más precisa los resultados  $^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ .

En esta misma línea y dada la intensa explotación del suelo por el sector agrícola y su importancia como conector directo con acuíferos someros no confinados, sería interesante incluir un análisis de la presencia de plaguicidas y sus metabolitos, para analizar su influencia en el aporte al DOC y, a su vez, en la evolución del DIC. Así mismo, se sugiere un análisis isotópico en el suelo de la región para evaluar sus aportes a la evolución hidrogeoquímica del agua.

Dada la compleja interacción que se da en el agua subterránea de la zona, se recomienda hacer una evaluación enfocada en la geología estructural, ya que en este caso se correlacionaron principalmente por unidades hidrogeológicas y características geológicas generales, sin embargo, algunas fallas pueden producir fracturas que estén generando conexiones en cuerpos de agua subterránea entre sí y con cuerpos de agua superficial.

Para mejorar la interpretación de la evolución del DIC se recomienda hacer muestreos y análisis de fraccionamiento isotópico de  $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  de carácter temporal, en diferentes épocas del año o diferentes años, así se puede observar o confirmar algunas asociaciones de la evolución del DIC.

Aunque la interpretación de resultados por métodos gráficos y cálculos teóricos mostró varias correlaciones interesantes, la heterogeneidad que se observó en la zona hace que sea recomendable incluir en un análisis de resultados con modelamiento y posiblemente desarrollos numéricos que puedan generar mejores aproximaciones para los valores iniciales usados.

Los análisis de concentración de Sr y su relación isotópica ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) puede sugerir o proporcionar herramientas adecuadas para la caracterización de cuerpos rocosos y su interacción con el agua, por lo que sería interesante aprovechar este enfoque cuando existe la posibilidad de mayor interacción fluido-roca.

El estudio se puede ampliar con un enfoque en la concentración y relaciones isotópicas para las distintas especies nitrogenadas, que permitirían relacionar efectos generados por el

desarrollo agrícola, pero también por la mezcla con aguas residuales, caracterización importante, dado que el amplio uso del agua subterránea para el abastecimiento de la región está aumentando la vulnerabilidad de los acuíferos a diferentes fuentes de contaminación.

## Bibliografía

- Agudelo-Castañeda, G. A., Cadena-Torres, J., Almanza-Merchán, P. J., & Pinzón-Sandoval, E. H. (2018). Desempeño fisiológico de nueve genotipos de cacao (*Theobroma cacao* L.) bajo la sombra de tres especies forestales en Santander, Colombia. *Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas*, 12(1), 223–232.  
<https://doi.org/10.17584/rcch.2018v12i1.7341>
- Angel-Martínez, C. E., Prieto-Grómez, G. A., & Cristancho-Mejía, F. (2020). *Modelo geológico-geofísico (escala regional) Producto 05*.
- ANH. (2007). Colombian Sedimentary Basins: Nomenclature, boundaries and Petroleum Geology, a New Proposal. In *Agencia Nacional de Hidrocarburos - A.N.H.- (Issues 978-958-98237-0–5)*. [http://www.anh.gov.co/Informacion-Geologica-y-Geofisica/Cuencas-sedimentarias/Documents/colombian\\_sedimentary\\_basins.pdf](http://www.anh.gov.co/Informacion-Geologica-y-Geofisica/Cuencas-sedimentarias/Documents/colombian_sedimentary_basins.pdf)
- Arenas-Bautista, M. C., Donado, L. D., Sandoval-Pabón, R. L., D'anello- Peralta, P. A., Cortes-Ramos, D. A., García-Echeverri, C., Ramírez-González, D. A., Romero-Duque, S. A., Sierra-Bernal, S., & Piña-Herrera, B. C. (2020). *Proyecto MEGIA: Estudio de la Demanda del Agua en el Sector Norte del Valle Medio del Magdalena. Producto No. 6*. 90.
- Atekwana, E. A., & Seeger, E. J. (2015). Carbonate and carbon isotopic evolution of groundwater contaminated by produced water brine with hydrocarbons. *Applied Geochemistry*, 63, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.08.001>
- Auge, M. (2016). *Hydrogeology of Plains*. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-31429-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-31429-7_1)
- Bair, R. B., Eaton, A. D., & Rice, E. W. (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition. In *American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation*.
- Benettin, P., Volkmann, T. H. M., Von Freyberg, J., Frentress, J., Penna, D., Dawson, T. E., & Kirchner, J. W. (2018). Effects of climatic seasonality on the isotopic composition of evaporating soil waters. *Hydrology and Earth System Sciences*, 22(5), 2881–2890.

- <https://doi.org/10.5194/hess-22-2881-2018>
- Berkowitz, B., Dror, I., & Yaron, B. (2008). Contaminant Geochemistry - Interactions and Transport in the Subsurface Environment. In *Contaminant Geochemistry*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-54777-5>
- Brand, W. A., Coplen, T. B., Vogl, J., Rosner, M., & Prohaska, T. (2014). Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 86(3), 425–467. <https://doi.org/10.1515/pac-2013-1023>
- Burri, N. M., Weatherl, R., Moeck, C., & Schirmer, M. (2019). A review of threats to groundwater quality in the anthropocene. *Science of the Total Environment*, 684(May), 136–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.236>
- Caballero, V., Parra, M., & Mora Bohorquez, A. (2010). Levantamiento De La Cordillera Oriental De Colombia Durante El Eoceno Tardío - Oligoceno Temprano: Proveniencia Sedimentaria En El Sinclinal De Nuevo Mundo, Cuenca Valle Medio Del Magdalena. *Boletín de Geología*.
- Calvin, M. (1962). The Path of Carbon in Photosynthesis. *SCIENCE*, 135(3507), 879–889.
- Clark, I. (2015). Groundwater Geochemistry and Isotopes. In *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. <https://doi.org/10.1201/b18347-8>
- Clavijo-Torres, J. (1995). *Memoria explicativa de la plancha 75-Aguachica. Escala 1:100.000*. 49.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702–1703. <https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>
- Dolman, H. (2019). *Biogeochemical Cycles and Climate*.
- Drake, H., Aström, M. E., Heim, C., Broman, C., Aström, J., Whitehouse, M., Ivarsson, M., Siljeström, S., & Sjövall, P. (2015). Extreme  $^{13}\text{C}$  depletion of carbonates formed during oxidation of biogenic methane in fractured granite. *Nature Communications*, 6(May). <https://doi.org/10.1038/ncomms8020>
- Dubois, K. D., Lee, D., & Veizer, J. (2010). Isotopic constraints on alkalinity, dissolved organic carbon, and atmospheric carbon dioxide fluxes in the Mississippi River. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 115(G2), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2009jg001102>
- EIL. (n.d.). *University of Waterloo-Environmental Isotope Laboratory (UW-EIL)*. <https://uwaterloo.ca/environmental-isotope-laboratory/>

- EIL, W. U. (2020). *ENVIRONMENTAL ISOTOPE LABORATORY- Analytical Services*.  
<https://uwaterloo.ca/environmental-isotope-laboratory/analytical-services>
- Etayo, F. (1968). Posición de las Faunas en los depósitos cretácicos colombianos y su valor en la subdivisión cronológica de los mismos. In *Boletín de Geología* (Vol. 16, Issue 17).
- Fonseca P., H. A., Fuquen M., J. A., Mesa, L. D., Talero, C. A., Pérez, O. G., Porras, J. J., & Gavidia, O. (2012). CARTOGRAFÍA GEOLÓGICA DE LA PLANCHA 108 – “PUERTO WILCHES” ESCALA 1:100.000. In *Ingeominas*.
- Gammons, C. H., Babcock, J. N., Parker, S. R., & Poulson, S. R. (2011). Diel cycling and stable isotopes of dissolved oxygen, dissolved inorganic carbon, and nitrogenous species in a stream receiving treated municipal sewage. *Chemical Geology*, 283(1–2), 44–55. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.07.006>
- Glok-Galli, M., Vadillo-Pérez, I., Jiménez-Gavilán, P., Ojeda, L., Urresti-Estala, B., & Martínez, D. E. (2022). Application of hydrochemical and multi-isotopic ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ ,  $\delta^2\text{H}\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ ) tools to determine contamination sources and processes in the Guadalhorce River Basin, southern Spain. *Science of the Total Environment*, 828. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154424>
- Gomez, S., Taupin, J. D., & Rueda, A. (2015). Estudio hidrodinámico, geoquímico e isotópico de las formaciones acuíferas de la región de Bucaramanga (Colombia) Hydrodynamic, geochemical and isotopic study of formations aquifers in the region of Bucaramanga (Colombia). *Revista Peruana Geo-Atmosferica RPGA*, 61(4), 44–61.
- Grupo de Investigación HYDS. (2021a). “Informe de Recopilación de Información Primaria del Agua en el Sector Norte del Valle Medio del Magdalena.”
- Grupo de Investigación HYDS. (2021b). “Modelo hidrodinámico multiescala”. *Contrato de Financiamiento de Recuperación Contingente RC No. FP44842-157-20218. Proyecto MEGIA: Producto No. 7. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.*
- 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*, 152, 119–142. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.11.004>
- Han, Liang Feng, Niel Plummer, L., & 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. *Chemical Geology*, 387, 111–125.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.08.026>
- Han, Liang Feng, Plummer, L. N., & Aggarwal, P. (2012). A graphical method to evaluate predominant geochemical processes occurring in groundwater systems for radiocarbon

- dating. *Chemical Geology*, 318–319, 88–112.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.004>
- Hao, Z., Gao, Y., Ma, M., Green, S. M., Wang, J., Song, X., Dungait, J. A. J., Johnes, P. J., Xiong, B., Quine, T. A., Sun, X., Wen, X., & He, N. (2019). Using  $\delta^{13}\text{C}$  to reveal the importance of different water transport pathways in two nested karst basins, Southwest China. *Journal of Hydrology*, 571(February), 425–436.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.01.070>
- Hatch, M. D., & Slack, C. R. (1966). Photosynthesis by sugar-cane leaves. A new carboxylation reaction and the pathway of sugar formation. *The Biochemical Journal*, 101(1), 103–111. <https://doi.org/10.1042/bj1010103>
- Hoefs, J. (2015). Stable isotope geochemistry. In *Geochemistry*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19716-6>
- Horton, B. K., Saylor, J. E., Nie, J., Mora, A., Parra, M., Reyes-Harker, A., & Stockli, D. F. (2010). Linking sedimentation in the northern Andes to basement configuration, Mesozoic extension, and Cenozoic shortening: Evidence from detrital zircon U-Pb ages, Eastern Cordillera, Colombia. *Bulletin of the Geological Society of America*, 122(9–10), 1423–1442. <https://doi.org/10.1130/B30118.1>
- IDEAM, INVEMAR, & MINAMBIENTE. (2017). Protocolo de Monitoreo del Agua - Colombia. *Ideam*, 1–587.  
[http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/023773/PROTOCOLO\\_MONITOREO\\_AGUA\\_IDEAM.pdf](http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/023773/PROTOCOLO_MONITOREO_AGUA_IDEAM.pdf)
- ISO/IEC. (2017). 17025 - Testing and calibration laboratories. <https://www.iso.org/ISO-IEC-17025-testing-and-calibration-laboratories.html>
- Jasechko, S. (2019). Global Isotope Hydrogeology—Review. *Reviews of Geophysics*, 57(3), 835–965. <https://doi.org/10.1029/2018RG000627>
- Jimenez, G., López, O., Jaimes, L., & Mier Umaña, R. (2016). Variaciones en el estilo estructural relacionado con anisotropías de basamento en el Valle Medio del Magdalena. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 40(155), 312. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.293>
- Li, X., Tang, C., Cao, Y., & Li, D. (2020). A multiple isotope (H, O, N, C and S) approach to elucidate the hydrochemical evolution of shallow groundwater in a rapidly urbanized area of the Pearl River Delta, China. *Science of the Total Environment*, 724, 137930.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137930>

LIA. (2020). *Laboratorio de Ingeniería ambiental - Universidad Nacional de Colombia*.

<http://resa.unal.edu.co/index.php?id=61>

Logeshwaran, P., Megharaj, M., Chadalavada, S., Bowman, M., & Naidu, R. (2018).

Petroleum Hydrocarbons (PH) in groundwater aquifers: An overview of environmental fate, toxicity, microbial degradation and risk-based remediation approaches.

*Environmental Technology & Innovation*, 10, 175–193.

<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.02.001>

Mahecha, C. (2019). *Petróleo y desequilibrios territoriales en el Magdalena Medio: el caso de Barrancabermeja y su área de influencia (1922-2018)*.

<https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/77881>

Maliva, R. G. (2016). Aquifer Characterization Techniques. In *Aquifer Characterization*

(Issue 4). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-32137-0>

Mantilla, L., Bernal, L., Clavijo, J., Pinto, J., Páez, L., Pérez, A., Quintero, I., Garcia, M., Correa, K., Serrano, J., Gaviria, J., Niz, L., Navas, G., Silva, A., Osorio, J., & Etayo, F. (2006). *Memoria Explicativa de la Cartografía Geológica de la Plancha 85 Simití, Sur de los Departamentos de Bolívar y Cesar*.

Martín-chivelet, J. (2010). Carbon Cycle and Climate : the geological perspective

Fundamentos Conceptuales y didácticos. *Enseñanza de Las Ciencias*, 2010, 1–14.

Martín-Chivelet, J., & Muñoz García, M. (2015). Estratigrafía de isótopos de oxígeno y la reconstrucción de los cambios climáticos del pasado. *Enseñanza de Las Ciencias de La Tierra: Revista de La Asociación Española Para La Enseñanza de Las Ciencias de La Tierra*, 23(2), 160–170.

Martinez-Bernal, L. F., Rodriguez-Romero, P. C., & Daza-Cruz, Y. X. (2020). *Proyecto MEGIA: Propuesta a nivel de prefactibilidad de la Evaluación Ambiental Estratégica (EAE) del subsector de hidrocarburos en un AE en el VMM, e indicadores a evaluar por la ANH para el uso del agua por la industria petrolera. Productos No. 1 y 14*.

MEGIA, P. (2020). "Análisis de Información Secundaria en el Sector Norte del Valle Medio del Magdalena". *Contrato de Financiamiento de Recuperación Contingente RC No. FP44842-157-2018. Proyecto MEGIA: Producto No. 2*. (Issue 45).

Meredith, K. T., Han, L. F., Hollins, S. E., Cendón, D. I., Jacobsen, G. E., & Baker, A. (2016). Evolution of chemical and isotopic composition of inorganic carbon in a complex semi-arid zone environment: Consequences for groundwater dating using radiocarbon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 188, 352–367.

- <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.06.011>
- Meyzonnat, G., Barbecot, F., Alvarado, J. C., Pinti, D. L., Lauzon, J. M., & McCormack, R. (2021). Depth–sequential investigation of major ions,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in fractured aquifers of the St. Lawrence lowlands (Quebec, Canada) using passive samplers. *Water (Switzerland)*, 13(13). <https://doi.org/10.3390/w13131806>
- Minagricultura. (2015a). Cesar - Principales cultivos por área sembrada. *Agronet*, 5. [https://www.agronet.gov.co/Documents/NARIÑO\\_2017.pdf](https://www.agronet.gov.co/Documents/NARIÑO_2017.pdf)
- Minagricultura. (2015b). Santander - Principales cultivos por área sembrada. *Agronet*, 5–6. <https://www.agronet.gov.co/Paginas/ProduccionNacionalDpto.aspx>
- Minagricultura. (2019). *Reporte: Participación Departamental en la Producción y en el Área Cosechada*. <https://www.agronet.gov.co/estadistica/Paginas/home.aspx?cod=2#>
- MinAgricultura. (2021). *Agronet*. <https://www.agronet.gov.co/Paginas/inicio.aspx>
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). Decreto 1076 de 2015 Sector Ambiente y Desarrollo Sostenible - EVA - Función Pública. *Diario Oficial No. 49.523 de 26 de Mayo de 2015*, 1–659. <https://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma.php?i=78153>
- Resolución 90341, (2014).
- Mintransporte. (2017). *La economía y el desarrollo se mueven por el Río Magdalena*. <https://mintransporte.gov.co/micrositios/cci/la-economia-y-el-desarrollo-se-mueven-por-el-rio-magdalena.html>
- Mojica, J., & Franco, R. (1990). Estructura y Evolución Tectónica del Valle Medio y Superior del Magdalena, Colombia. *Geología Colombiana*, 17(17), 41–64.
- Montoya-Arenas, D. M. (2019). Formación La Paja: Descripción de la sección tipo. Influencia de los tapices microbiales en su génesis. *Estudios Geológicos y Paleontológicos Sobre El Cretácico En La Región Del Embalse Del Río Sogamoso, Valle Medio Del Magdalena*, 51–67. <https://libros.sgc.gov.co/index.php/editorial/catalog/download/24/10/205-1?inline=1>
- Morales, L. (1958). General geology and oil occurrences of middle Magdalena valley, Colombia: South America. In *AAPG Special Volumes* (pp. 641–695).
- OMM, O. M. M. (2019). *Boletín de la OMM sobre los gases de efecto invernadero* (Vol. 15).
- Pardo, A., & Roche, E. (2009). Paleocene-Eocene palynology and palynofacies from northeastern Colombia and Western Venezuela. In *Cuaderno de investigación* (Vol. 41).

Universidad de Caldas.

- Parker, S. R., Darvis, M. N., Poulson, S. R., Gammons, C. H., & Stanford, J. A. (2014). Dissolved oxygen and dissolved inorganic carbon stable isotope composition and concentration fluxes across several shallow floodplain aquifers and in a diffusion experiment. *Biogeochemistry*, 117(2–3), 539–552. <https://doi.org/10.1007/s10533-013-9899-0>
- Parker, S. R., Gammons, C. H., Garrett Smith, M., & Poulson, S. R. (2012). Behavior of stable isotopes of dissolved oxygen, dissolved inorganic carbon and nitrate in groundwater at a former wood treatment facility containing hydrocarbon contamination. *Applied Geochemistry*, 27(6), 1101–1110. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.02.035>
- Paul Philp, R. (2014). Application of Stable Isotopes and Radioisotopes in Environmental Forensics. In *Introduction to Environmental Forensics: Third Edition* (Third Edit, pp. 395–455). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404696-2.00011-4>
- Pico, R. P. (2016). Colonización, conflicto y cultura en la región del Magdalena Medio: entre la diversidad y la estigmatización. *REVISTA TEMAS*, 3(10), 65–80.
- PNUD. (2014). *Diagnóstico Socioeconómico del Magdalena Medio*. <https://docplayer.es/19440394-Diagnostico-socioeconomico-del-departamento-del-magdalena-medio.html>
- Rangel, A., Parra, P., & Niño, C. (2000). The La Luna formation: Chemostratigraphy and organic facies in the Middle Magdalena Basin. *Organic Geochemistry*, 31(12), 1267–1284. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00127-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00127-3)
- Romero, F., Donado, L. D., & Sarmiento, G. (2018). Plan Operativo del proyecto MEGIA - Modelo multiescala de gestión integral del agua con análisis de incertidumbre de la información para la realización de la Evaluación Ambiental Estratégica (EAE) del subsector de hidrocarburos en el Valle Medio del Magda. In *Proyecto de Investigación - Contrato RC No. FP44842-157-2018*.
- Romero, H. M., Ayala, I., & Ruiz, R. (2007). Ecofisiología de la palma de aceite. *PALMAS Especial*, 28, 176–184.
- Sarmiento, G., Puentes, J., & Sierra, C. (2015). Evolución geológica y estratigrafía del sector norte del Valle Medio del Magdalena. *Geología Norandina*, 12, 51–83. [http://sociedadcolombianadegeologia.org/wp-content/uploads/2017/06/Norandina\\_No.12\\_Art4.pdf](http://sociedadcolombianadegeologia.org/wp-content/uploads/2017/06/Norandina_No.12_Art4.pdf)
- Sarmiento, L. (2011). *Petroleum Geology of Colombia - Middle Magdalena Basin* (Vol. 11).

Agencia Nacional de Hidrocarburos.

- Schamel, S. (1991). Middle and Upper Magdalena Basins, Colombia. *Active Margin Basins: AAPG Memoir*, 52, 283–301.
- Smith, M. G., Parker, S. R., Gammons, C. H., Poulson, S. R., & Hauer, F. R. (2011). Tracing dissolved O<sub>2</sub> and dissolved inorganic carbon stable isotope dynamics in the Nyack aquifer: Middle Fork Flathead River, Montana, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(20), 5971–5986. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.033>
- Su, X., Lv, H., Zhang, W., Zhang, Y., & Jiao, X. (2013). Evaluation of petroleum hydrocarbon biodegradation in shallow groundwater by hydrogeochemical indicators and C, S- isotopes. *Environmental Earth Sciences*, 69(6), 2091–2101. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2237-y>
- Tarback, E. J., & Lutgens, F. K. (2005). *Ciencias de la Tierra - Una introducción a la geología física* (8va ed.). PEARSON PRENTICE HALL. [www.librosite.net/tarback](http://www.librosite.net/tarback)
- Tchegliakova, N. (1993). Los Foraminíferos y Minerales autigénicos de la Formación Umir (Sección Quebrada La Julia, Valle Medio del Magdalena): Registro de una Laguna costera a finales del Cretácico Superior (Maestrichtiano). *Geología Colombiana*, 18(0), 107–117.
- Thompson-Butler, W., Peters, K. E., Peters, K. E., Magoon, L. B., Scheirer, A. H., Moldowan, J. M., Blanco, V. O., Gonzalez, R. E., Graham, S. A., Zumberge, J. E., & Wavrek, D. A. (2019). Identification of genetically distinct petroleum tribes in the Middle Magdalena Valley, Colombia. *AAPG Bulletin*, 103(12), 3003–3034. <https://doi.org/10.1306/04101918107>
- Urresti-Estala, B., Vadillo-Pérez, I., Jiménez-Gavilán, P., Soler, A., Sánchez-García, D., & Carrasco-Cantos, F. (2015). Application of stable isotopes ( $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ ,  $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ ,  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ ,  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ ) to determine natural background and contamination sources in the Guadalhorce River Basin (southern Spain). *Science of the Total Environment*, 506–507(3), 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.090>
- Ward, D., Goldsmith, R., Cruz, J., & Restrepo, H. (1973). Geología de los cuadrángulos H-12 Bucaramanga y H-13 Pamplona, departamento de Santander. *Boletín Geológico*, 21(1–3), 131.
- Woessner, W. W., & Poeter, E. P. (2020). *Hydrogeologic Properties of Earth Materials and Principles of Groudwater Flow*.

---

Wu, C., Wu, X., Mu, W., & Zhu, G. (2020). Using isotopes (H, O, and Sr) and major ions to identify hydrogeochemical characteristics of ground water in the Hongjiannao Lake Basin, Northwest China. *Water (Switzerland)*, 12(5). <https://doi.org/10.3390/w12051467>



## A. Anexo A. Localización geográfica y descripción de los puntos muestreados

En la tabla relacionada a continuación se muestran los puntos muestreados que fueron usados en este trabajo. Todos estos puntos tienen análisis fisicoquímicos y en la tabla se detallan los análisis isotópicos hechos para cada muestra.

**Tabla A-1. Localización de puntos muestreados junto con profundidad y análisis isotópico realizado**

ID	Nombre	Tipo	x(E-W)	y(N-S)	Prof	<sup>18</sup> O Y D	DIC			<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
							<sup>13</sup> C	<sup>14</sup> C	<sup>13</sup> C <sub>DOC</sub>	
PO-00-33201	506	Pozo prof.	1012014	1294327	100	X	X	X	X	
PO-00-33202	489	Pozo prof.	1013950	1275803	90	X	X	X	X	
PO-00-33203	PC-11R	ABA*	1015789	1266691	310	X	X	X		X
PO-00-33204	505	Pozo prof.	1016585	1305791	100	X	X	X	X	
PO-00-33205	PC-09	ABA	1016714	1266149	300	X	X	X		X
PO-00-33206	PC-8R	ABA	1016951	1264958	335	X	X	X		X
PO-00-33207	504	Pozo prof.	1018036	1307969	125	X	X	X	X	
PO-00-33208	480	Pozo	1019397	1317227	12	X				
PO-00-33210	512	Pozo prof.	1020151	1304071	120	X	X	X	X	
PO-00-33211	ECP-2	ABA	1020273	1310213	298	X	X	X		X
PO-00-33212	PCM-2	ABA	1020894	1306803	365	X	X	X		X
PO-00-33213	PCM-1	ABA	1021608	1312953	352	X	X	X		X
PO-00-33215	M621	Ciénaga	1025394	1284395	0	X				
PO-00-33216	471	Pozo prof.	1025827	1290994	80	X				
PO-00-33217	LLA1	ABA	1026574	1284222	300	X	X	X		X
PO-00-33218	M624	Manantial	1027256	1285418	0	X				
PO-00-33219	M111	Pozo prof.	1028461	1471180	80	X	X	X	X	
PO-00-33220	407	Pozo prof.	1029557	1268715	80	X	X	X	X	
PO-00-33221	470	Pozo prof.	1032254	1293046	105	X	X		X	
PO-00-33222	502	Pozo	1033161	1312351	72	X				
PO-00-33223	M625	Manantial	1036216	1281984	0	X				

**Tabla A-1. Localización de puntos muestreados junto con profundidad y análisis isotópico realizado**

ID	Nombre	Tipo	x(E-W)	y(N-S)	Prof	$^{18}\text{O}$ Y D	DIC		$^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
							$^{13}\text{C}$	$^{14}\text{C}$		
PO-00-33224	M117	Rio	1036666	1411678	0	X				
PO-00-33225	M115	Pozo	1037406	1449485	60	X				
PO-00-33226	M105	Aljibe	1037510	1398022	12	X				
PO-00-33227	M118	Ciénaga	1038007	1411960	0	X				
PO-00-33228	M606	Pozo prof.	1038152	1287918	100	X			X	
PO-00-33229	228B	Manantial	1038300	1314534	0	X				
PO-00-33230	M114	Pozo prof.	1038523	1457354	120	X	X	X	X	
PO-00-33231	M119	Pozo prof.	1039338	1414204	80	X	X	X	X	
PO-00-33232	M601	Pozo prof.	1039355	1269207	95	X	X		X	
PO-00-33233	W216	Pozo prof.	1039525	1377690	90	X	X	X	X	
PO-00-33234	M120	Pozo	1040264	1413678	60	X				
PO-00-33235	M104	Pozo prof.	1041175	1399372	168	X	X	X	X	
PO-00-33236	M121	Pozo prof.	1041542	1413032	80	X	X	X	X	
PO-00-33237	482	Pozo prof.	1041858	1297194	80	X	X	X	X	
PO-00-33238	M108	Quebrada	1042240	1402214	0	X				
PO-00-33239	M113	Pozo prof.	1042367	1473567	105	X	X	X	X	
PO-00-33240	W210	Pozo prof.	1042871	1385531	80	X	X	X	X	
PO-00-33241	299	Pozo	1043294	1338810	25	X				
PO-00-33242	M617	Pozo	1043744	1277159	17.5	X				
PO-00-33243	87	Pozo prof.	1043901	1304458	80	X	X	X		
PO-00-33244	511	Manantial	1044361	1294580	0	X				
PO-00-33245	M608	Pozo	1044997	1290078	45	X				
PO-00-33246	M126	Manantial	1045152	1410521	0	X				
PO-00-33247	M614	Pozo prof.	1046007	1282981	100	X	X	X	X	
PO-00-33248	M127	Manantial	1046274	1410388	0	X				
PO-00-33249	478	Pozo	1046632	1297845	60	X				
PO-00-33250	W205	Pozo prof.	1046797	1370259	100	X	X	X	X	
PO-00-33251	W212	Pozo	1046992	1388162	45	X				
PO-00-33252	M128	Manantial	1047593	1410168	0	X				
PO-00-33253	M603	Pozo prof.	1047938	1277775	165	X	X	X	X	
PO-00-33254	98	Pozo	1048319	1333483	76	X	X	X	X	
PO-00-33255	LIZAMA	ABA	1058685	1280337	303	X	X	X		X
PO-00-33255	M611	Pozo	1048961	1267598	72	X	X	X	X	
PO-00-33256	M116	Pozo prof.	1049226	1427521	100	X	X	X	X	
PO-00-33257	M102	Manantial	1050110	1411139	0	X				
PO-00-33258	M328	Pozo	1050341	1355279	55	X	X	X		
PO-00-33259	262	Pozo	1050414	1306942	38	X				

**Tabla A-1. Localización de puntos muestreados junto con profundidad y análisis isotópico realizado**

ID	Nombre	Tipo	x(E-W)	y(N-S)	Prof	<sup>18</sup> O Y D	DIC		<sup>13</sup> C <sub>DOC</sub>	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
							<sup>13</sup> C	<sup>14</sup> C		
PO-00-33260	M604	Pozo	1050517	1278826	60	X				
PO-00-33261	M131	Quebrada	1051080	1419536	0	X				
PO-00-33262	M101	Pozo	1052236	1410777	18	X				
PO-00-33263	W206	Pozo	1052344	1374596	60	X				
PO-00-33265	W208	Manantial	1052908	1376880	0	X				
PO-00-33266	W207	Pozo	1052933	1376893	32	X				
PO-00-33267	M324	Pozo	1054415	1369685	60	X				
PO-00-33268	W217	Pozo	1056383	1388663	25	X				
PO-00-33270	137	Pozo	1057514	1288967	65	X			X	
PO-00-33271	74	Pozo prof.	1057673	1319456	88	X	X	X	X	
PO-00-33272	M612	Rio	1057767	1283842	0	X				
PO-00-33273	211	Pozo	1058436	1315604	40	X				
PO-00-33275	177	Pozo	1059487	1334168	50	X				
PO-00-33276	M312	Pozo	1060168	1341618	45	X				
PO-00-33277	M315	Pozo	1060353	1361882	60	X	X	X	X	
PO-00-33278	M316	Pozo	1063577	1365160	50	X				
PO-00-33278	M616	Pozo	1050016	1281201	50					
PO-00-33279	43	Pozo prof.	1064796	1308883	125	X	X	X	X	
PO-00-33280	W209	Pozo	1065754	1380641	37	X				
PO-00-33281	M305	Pozo	1065850	1357264	40	X				
PO-00-33282	M320	Quebrada	1066307	1368838	0	X				
PO-00-33283	M303	Pozo	1066867	1367983	60	X				
PO-00-33284	375	Manantial	1066915	1303180	0	X				
PO-00-33285	M327	Pozo	1067366	1363861	54	X	X	X	X	
PO-00-33286	W223	Pozo	1067753	1378334	70	X	X	X	X	
PO-00-33287	M306	Pozo	1068083	1356661	53	X				
PO-00-33288	Santos 6	ABA	1068896	1301894	355	X	X	X		X
PO-00-33289	Chiquita	ABA	1069451	1302762	186	X	X	X		X
PO-00-33290	M325	Pozo	1071438	1352068	60	X	X	X	X	
PO-00-33291	342	Manantial	1072050	1316914	0	X				
PO-00-33292	M326	Quebrada	1072272	1350545	0	X				
PO-00-33293	ABA 4	ABA	1073994	1320051	385	X	X	X		X
PO-00-33294	M103	Pozo	1051228	1410717	70					
PO-00-33295	M106	Pozo	1036390	1397558	60					
PO-00-33296	M107	Pozo	1042056	1401666	60					
PO-00-33297	M109	Aljibe	1046995	1406345	25					
PO-00-33298	M112	Pozo prof.	1034772	1472793	95					
PO-00-33299	M122	Pozo	1043644	1412967	60					
PO-00-33300	M123	Pozo	1042627	1405825	60					
PO-00-33301	M124	Pozo prof.	1047779	1408783	90					

**Tabla A-1. Localización de puntos muestreados junto con profundidad y análisis isotópico realizado**

ID	Nombre	Tipo	x(E-W)	y(N-S)	Prof	$^{18}\text{O}$ Y D	DIC		$^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
							$^{13}\text{C}$	$^{14}\text{C}$		
PO-00-33302	M125	Pozo	1044571	1410897	68					
PO-00-33303	M129	Pozo prof.	1047770	1402899	82					
PO-00-33304	M130	Pozo	1048400	1400755	50					
PO-00-33305	W201	Pozo	1051054	1399920	70	X				
PO-00-33306	W202	Pozo	1049617	1398904	75	X	X	X	X	
PO-00-33307	W203	Pozo	1051455	1396879	12	X				
PO-00-33308	W204	Pozo prof.	1051820	1399337	150	X	X	X	X	
PO-00-33309	W211	Ciénaga	1042694	1385091	0					
PO-00-33310	W213	Pozo	1050802	1387899	60					
PO-00-33312	W218	Pozo	1047228	1379390	60					
PO-00-33313	W219	Pozo	1048408	1378950	60					
PO-00-33314	W220	Pozo	1049138	1381427	58					
PO-00-33315	W221	Pozo	1047228	1379390	60					
PO-00-33316	W222	Quebrada	1052759	1410465	0					
PO-00-33317	W224	Quebrada	1061990	1377690	0					
PO-00-33318	W225	Quebrada	1052172	1396302	0					
PO-00-33319	W226	Pozo prof.	1051699	1398446	110	X			X	
PO-00-33320	W227	Pozo	1053871	1379103						
PO-00-33321	W228	Pozo	1054661	1380870	10					
PO-00-33322	W229	Pozo	1053319	1382712						
PO-00-33323	W230	Quebrada	1060197	1381100	0					
PO-00-33324	M301	Manantial	1074741	1353635	0					
PO-00-33325	M302	Pozo	1073049	1360737	34					
PO-00-33326	M304	Pozo	1072451	1356689	8					
PO-00-33327	M307	Pozo	1073414	1353103	70					
PO-00-33328	M308	Pozo	1074785	1351846						
PO-00-33329	M309	Pozo	1064424	1372335						
PO-00-33330	M310	Pozo	1071039	1346851	12					
PO-00-33331	M311	Pozo	1067553	1345791						
PO-00-33332	M313	Pozo	1065506	1370086	50					
PO-00-33333	M314	Pozo prof.	1053498	1357704	120					
PO-00-33334	M317	Pozo	1055878	1365410	45					
PO-00-33335	M318	Pozo	1057577	1365154	45					
PO-00-33336	M319	Pozo	1060272	1365518	50					
PO-00-33337	M321	Pozo	1046350	1363055	45					
PO-00-33338	M322	Pozo	1045212	1362987						
PO-00-33339	M323	Pozo	1061712	1370756	48					

**Tabla A-1. Localización de puntos muestreados junto con profundidad y análisis isotópico realizado**

ID	Nombre	Tipo	x(E-W)	y(N-S)	Prof	<sup>18</sup> O Y D	DIC		<sup>13</sup> C <sub>DOC</sub>	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
							<sup>13</sup> C	<sup>14</sup> C		
PO-00-33340	M329	Pozo	1061807	1356185	40					
PO-00-33341	29	Pozo prof.	1055730	1311567	80					
PO-00-33342	94	Pozo	1052361	1323089	45					
PO-00-33343	130	Pozo	1035115	1342792	50					
PO-00-33344	131	Pozo	1056494	1299994	70					
PO-00-33345	161	Pozo	1047656	1304710	58					
PO-00-33346	183	Pozo	1049920	1329090	50					
PO-00-33347	186	Pozo	1043209	1312894	47					
PO-00-33348	254	Aljibe	1054212	1301074	19					
PO-00-33349	255	Pozo	1051983	1305788	75					
PO-00-33350	300	Pozo	1053081	1334191	53					
PO-00-33351	317	Manantial	1073744	1316980	0					
PO-00-33352	320	Pozo	1063262	1317750	35					
PO-00-33353	321	Pozo	1065480	1320056	14					
PO-00-33354	362	Manantial	1056324	1290278	0					
PO-00-33355	107	Pozo prof.	1044155	1330758	80					
PO-00-33356	227B	Pozo	1042007	1315229	32					
PO-00-33357	27B	Pozo	1055354	1335129	25					
PO-00-33358	310B	Pozo	1040116	1333782	20					
PO-00-33359	316B	Pozo	1068316	1304067	33					
PO-00-33360	319B	Pozo prof.	1043634	1325676	80					
PO-00-33361	510	Pozo prof.	1037790	1301765	80					
PO-00-33362	433	Pozo	1026143	1302032	64					
PO-00-33363	507	Pozo prof.	1014592	1321602	85					
PO-00-33364	509	Pozo	1033872	1301704	68					
PO-00-33365	513	Pozo	1018729	1302259	68					
PO-00-33367	439	Aljibe	1027645	1307987	7					
PO-00-33368	429	Pozo	1021301	1316120	22					
PO-00-33369	501	Pozo	1020889	1311919	25					
PO-00-33370	495	Pozo	1022129	1288292	12					
PO-00-33371	405	Pozo	1020469	1274969	30					
PO-00-33373	508	Pozo	1015730	1323155	60					
PO-00-33374	M602	Manantial	1026941	1282699	0					
PO-00-33375	M605	Aljibe	1057666	1280689	4					
PO-00-33376	M607	Manantial	1039787	1286016	0					
PO-00-33377	M609	Pozo	1053239	1268429	40					
PO-00-33378	M610	Manantial	1051958	1266331	0					
PO-00-33379	M613	Pozo prof.	1053146	1283968	92					
PO-00-33380	M615	Manantial	1049270	1284608	0					
PO-00-33382	M618	Pozo	1032527	1286179	3					

**Tabla A-1. Localización de puntos muestreados junto con profundidad y análisis isotópico realizado**

ID	Nombre	Tipo	x(E-W)	y(N-S)	Prof	$^{18}\text{O}$ Y D	DIC		$^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
							$^{13}\text{C}$	$^{14}\text{C}$		
PO-00-33383	M619	Pozo	1058088	1280371	4					
PO-00-33384	M620	Manantial	1029762	1284416	0					
PO-00-33385	M622	Pozo	1025121	1284232	11					
PO-00-33386	M623	Manantial	1028317	1286246	0					

\*ABA = Pozo abastecedor de la industria petrolera

**Tabla A-2. Características hidrogeológicas de los puntos de agua subterránea**

Nombre	Tipo	UG sup. código	UHG	Recarga	Unidas Geológica que pasa						UG Profundidad Código
					Q	N1r(U4)	N1r(U3)	N1r(U2)	N1r(U1)	P3N1c	
506	Pozo prof.	N1r (U2)	C1	Regular	V	F	F	V	F	F	N1r (U2)
489	Pozo prof.	N1r (U1)	C1	Regular	F	F	F	F	V	F	N1r (U1)
PC-11R	ABA	N1r (U1)	C1	Regular	F	F	F	F	F	F	N1r (U1)
505	Pozo prof.	Qfc	A1	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
PC-09	ABA	N1r (U1)	C1	Regular	F	F	F	F	F	F	N1r (U1)
PC-8R	ABA	Qfc	A1	Buena	F	F	F	F	F	F	N1r (U1)
504	Pozo prof.	Qfc	A1	Buena	V	F	V	F	F	F	N1r (U3)
480	Pozo	Qfc	A1	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
512	Pozo prof.	Qfc	A1	Buena	V	V	V	F	F	F	N1r (U3)
ECP-2	ABA	Qfc	A1	Buena	V	V	V	V	F	F	N1r (U2)
PCM-2	ABA	Qfl	A4	Regular	V	F	V	V	F	F	N1r (U2)
PCM-1	ABA	Qfc	A1	Buena	V	F	V	V	F	F	N1r (U2)
471	Pozo prof.	Qfc	A1	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
LLA1	ABA	N1r (U2)	C1	Regular	F	F	F	V	V	F	N1r (U1)
M624	Manantial	N1r (U2)	C1	Regular	F	F	F	F	F	F	
M111	Pozo prof.	Qfal	A3	Buena	F	F	F	F	F	F	
407	Pozo prof.	N1r (U1)	C1	Regular	F	F	F	F	V	F	N1r (U1)
470	Pozo prof.	Qat	A3	Regular	V	F	V	F	F	F	N1r (U3)
502	Pozo	Qfl	A4	Regular	V	V	F	F	F	F	N1r (U4)
M625	Manantial	N1r (U2)	C1	Regular	F	F	F	F	F	F	
M115	Pozo	Qfal	A3	Buena	F	F	F	F	F	F	
M105	Aljibe	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
M606	Pozo prof.	QMSr	A3	Buena	F	V	V	F	F	F	N1r (U3)
228B	Manantial	N1r (U4)	A2	Buena	F	F	F	F	F	F	

**Tabla A-2. Características hidrogeológicas de los puntos de agua subterránea**

Nombre	Tipo	UG sup. código	UHG	Recarga	Unidas Geológica que pasa						UG Profundidad Código
					Q	N1r(U4)	N1r(U3)	N1r(U2)	N1r(U1)	P3N1c	
M114	Pozo prof.										
M119	Pozo prof.	Qcal	A4	Regular	V	F	F	F	F	F	Q
M601	Pozo prof.	P3N1c	C1	Mala	V	F	F	F	V	V	P3N1c
W216	Pozo prof.	Qfc	A1	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
M120	Pozo	Qcal	A4	Regular	V	F	F	F	F	F	Q
M104	Pozo prof.	Qfal	A3	Buena	V	F	V	F	F	F	N1r (U3)
M121	Pozo prof.	Qcal	A4	Regular	V	F	F	F	F	F	Q
482	Pozo prof.	N1r (U4)	A2	Buena	F	V	F	F	F	F	N1r (U4)
M113	Pozo prof.	Qcal	A4	Regular	F	F	F	F	F	F	
W210	Pozo prof.	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
299	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
M617	Pozo										
87	Pozo prof.	N1r (U4)	A2	Buena	F	V	F	F	F	F	N1r (U4)
511	Manantial	Qat	A3	Regular	F	F	F	F	F	F	
M608	Pozo	Qfc	A1	Buena	V	V	F	F	F	F	N1r (U4)
M614	Pozo prof.	QMsR	A3	Buena	F	V	V	F	F	F	N1r (U3)
478	Pozo	N1r (U4)	A2	Buena	F	V	F	F	F	F	N1r (U4)
W205	Pozo prof.	Qfl	A4	Regular	V	F	F	F	F	F	Q
W212	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
M603	Pozo prof.	N1r (U2)	C1	Regular	F	F	F	V	F	F	N1r (U2)
98	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
LIZAMA	ABA	N1r (U2)	C1	Regular	F	F	V	F	F	V	P3N1c
M611	Pozo	N1r (U1)	C1	Regular	F	F	F	F	V	F	N1r (U1)
M116	Pozo prof.	Qfal	A3	Buena	V	V	V	F	F	F	N1r (U3)
M328	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
262	Pozo	N1r (U4)	A2	Buena	F	V	F	F	F	F	N1r (U4)
M604	Pozo	N1r (U2)	C1	Regular	F	F	F	V	F	F	N1r (U2)
M101	Pozo	Qcal	A4	Regular	V	F	F	F	F	F	Q
W206	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
W207	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
M324	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
W217	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
137	Pozo	N1r (U2)	C1	Regular	F	F	F	V	F	F	N1r (U2)
74	Pozo prof.	Qfal	A3	Buena	V	V	F	F	F	F	N1r (U4)
211	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	V	F	F	F	F	N1r (U4)
177	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
M312	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
M315	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
M316	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q

**Tabla A-2. Características hidrogeológicas de los puntos de agua subterránea**

Nombre	Tipo	UG sup. código	UHG	Recarga	Unidas Geológica que pasa						UG Profundidad Código
					Q	N1r(U4)	N1r(U3)	N1r(U2)	N1r(U1)	P3N1c	
43	Pozo prof.	N1r (U4)	A2	Buena	F	V	F	F	F	F	N1r (U4)
W209	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
M305	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
M303	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	V	F	F	F	F	N1r (U4)
375	Manantial	N1r (U4)	A2	Buena	F	F	F	F	F	F	
M327	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
W223	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
M306	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
Santos 6	ABA	N1r (U3)	A2	Buena	F	F	F	F	F	F	N1r (U3)
Chiquita	ABA	Qfal	A3	Buena	F	F	F	F	F	F	N1r (U3)
M325	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
342	Manantial	N1r (U3)	A2	Buena	F	F	F	F	F	F	
ABA 4	ABA	N1r (U1)	C1	Regular	F	V	F	F	F	F	N1r (U4)
M112	Pozo prof.	Qfal	A3	Buena	F	F	F	F	F	F	
W201	Pozo	Qcal	A4	Regular	V	F	F	F	F	F	Q
W202	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
W203	Pozo	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q
W204	Pozo prof.	Qcal	A4	Regular	V	F	F	F	F	F	Q
W226	Pozo prof.	Qfal	A3	Buena	V	F	F	F	F	F	Q

## B. Anexo B. Análisis fisicoquímicos e isotópicos del agua en el Valle Medio del Magdalena

En las tablas relacionadas a continuación se muestran los resultados de los análisis fisicoquímicos (Tabla B-1) e isotópicos (Tabla B-2) que fueron usados para el análisis hecho previamente.

**Tabla B-1. Análisis fisicoquímicos en el área de estudio**

	pH	T	Alcalinidad total	BTEX	TOC	DQO	Sr	Grasas y aceites	HT
Nombre	Unidades de pH	°C	mg/L CaCO <sub>3</sub>	mg/L	mg/L C	mg/L O <sub>2</sub>	mg/L	mg/L	mg/L
506	7,05	28,6	132	0,033	1	5	0,337	22	5
489	6,32	28,5	79	0,022	1	5	0,163	--	--
PC-11R	7,54	31,4	183	0,037	1	5	0,086	5	5
505	5,54	21,1	17	0,127	1	5	0,050	5	5
PC-09	7,98	31,0	175	0,097	1	5	0,059	5	5
PC-8R	8,52	34,0	204	0,128	1		0,038	5	5
504	6,84	28,2	72	0,056	1	11	1,343	5	5
480	6,86	30,0	86	0,020	2,62	5	0,120	5	5
512	6,98	28,8	50	0,306	1	5	0,144	5	5
ECP-2	8,30	31,0	117	0,057	1		0,083	5	5
PCM-2	7,76	33,0	87	0,182	1	5	0,152	5	5
PCM-1	7,55	30,0	249	0,090	1		0,227	5	5
M621	6,13	31,0	17	0,011	6	25	0,290	5	5
471	6,54	28,4	54	0,082	1	5	0,280	13	5
LLA1	4,65	--	--	0,006	--	--	0,109	--	--
M624	6,17	28,1	8	0,191	10,8	47	0,012	5	5
M111	5,60	30,5	25	0,012	1	5	0,402	5	5
407	7,01	29,9	184	0,021	1	5	0,199	5	5

Tabla B-1. Análisis fisicoquímicos en el área de estudio

	pH	T	Alcalinidad total	BTEX	TOC	DQO	Sr	Grasas y aceites	HT
Nombre	Unidades de pH	°C	mg/L CaCO <sub>3</sub>	mg/L	mg/L C	mg/L O <sub>2</sub>	mg/L	mg/L	mg/L
470	7,30	28,7	77	0,255	1	5	0,005	5	5
502	6,89	27,6	108	0,017	1	5	0,329	5	5
M625	6,42	31,4	17	0,067	2,5	31	0,016	5	5
M117	7,55	29,6	50	0,056	3,9	25	0,095	12	5
M115	5,42	30,8	12	0,006	1	5	0,192	5	5
M105	7,04	30,7	452	0,006	1	5	0,591	5	5
M118	7,44	30,6	53	0,020	4,9	18	0,080	5	5
M606	4,46	28,6	1	0,006	1	5	0,016	5	5
228B	4,83	27,8	29	0,035	5,35	17	0,022	5	5
M114	6,23	31,2	50	0,006	1	5	0,117	5	5
M119	6,78	32,1	120	0,006	1	5	0,072	18	5
M601	7,59	28,8	298	0,006	1	5	0,438	5	5
W216	6,79	28,7	75	0,008	1	5	0,362	5	5
M120	6,56	31,8	123	0,022	1	5	0,182	5	5
M104	8,21	29,5	231	0,006	1	5	0,182	5	5
M121	6,64	32,0	121	0,444	1	5	0,174	19	5
482	4,30	28,6	0	0,143	1	5	0,001	5	5
M108	7,61	26,4	64	0,012	7,47	112	0,184	34,7	5
M113	6,50	31,3	42	0,033	1	5	0,117	5	5
W210	6,84	24,8	244	0,006	1	5	0,218	5	5
299	7,12	28,6	111	0,044	1	5	0,391	14,9	14,9
M617	6,27	27,9	--	0,058	1	5	0,102	5	5
87	5,57	27,8	74	0,017	1	5	0,001	5	5
511	6,16	26,4	2	0,042	1	5	0,004	5	5
M608	6,99	32,2	311	0,013	1	5	0,346	5	5
M126	6,19	28,3	51	0,006	1	109	0,030	5	5
M614	5,59	26,5	14	0,012	1	5	0,007	5	5
M127	6,00	27,6	61	0,006	1	5	0,079	5	5
478	4,34	28,4	0,5	0,053	1	5	0,001	5	5
W205	6,96	29,2	194	0,006	1	5	0,419	5	5
W212	6,50	30,1	66	0,006	1	5	0,302	35	5
M128	6,31	29,0	75	0,006	1	5	0,224	5	5
M603	8,08	27,5	111	0,063	2,9	15	0,404	28	5
98	6,82	29,2	141	0,022	1	5	0,500	5	5

Tabla B-1. Análisis fisicoquímicos en el área de estudio

	pH	T	Alcalinidad total	BTEX	TOC	DQO	Sr	Grasas y aceites	HT
Nombre	Unidades de pH	°C	mg/L CaCO <sub>3</sub>	mg/L	mg/L C	mg/L O <sub>2</sub>	mg/L	mg/L	mg/L
M611	7,54	27,4	237	0,012	1	5	0,016	5	
LIZAMA	6,49	29,9	203	--	--	--	0,192	--	--
M116	7,00	30,4	248	0,006	1	5	0,644	5	5
M102	6,14	28,9	99	0,006	1	5	0,447	5	5
M328	6,62	28,2	51	0,039	1	5	0,101	5	5
262	3,75	28,8	0,5	0,031	3,06	12	0,029	5	5
M604	7,87	32,5	186	0,006	1	5	0,080	11	5
M131	8,56	26,3	131	0,006	1	5	0,292	5	5
M101	6,23	30,7	87	0,006	1	5	0,333	5	5
W206	6,92	28,3	136	0,006	1	5	0,401	5	5
W208	6,75	26,9	47	0,006	2	5	0,033	5	5
W207	6,84	29,9	279	0,018	1	5	0,193	5	5
M324	7,13	28,8	110	0,009	1	5	0,277	5	5
W217	6,88	29,8	104	0,008	1	5	0,470	5	5
137	5,64	29,8	2	0,011	1	5	0,001	5	5
74	5,37	28,0	73	0,023	1	5	0,249	5	5
M612	7,50	27,4	64	0,206	3,1	5	0,101	5	5
211	5,35	28,7	36	0,027	1	10	0,193	10	5
177	6,46	28,3	42	0,051	1	5	0,073	5	5
M312	8,35	27,6	132	0,006	1	5	0,156	5	5
M315	5,10	28,5	12	0,016	1	5	0,016	34	15
M316	6,60	28,9	110	0,024	1	5	0,146	14	5
M616	4,40	27,9	9	0,009	1	5	0,004	5	5
43	5,40	28,2	10	0,006	1	5	0,048	5	5
W209	6,65	28,9	135	0,006	1	5	0,226	5	5
M305	6,50	27,9	156	0,006	1	5	0,215	5	5
M320	5,99	25,8	69	0,031	1		0,162	5	5
M303	6,44	28,2	77	0,096	1	5	0,252	5	5
375	4,51	26,5	0,025	0,026	11,27	28	0,001	5	5
M327	7,06	28,2	102	0,042	1	5	0,101	5	5
W223	6,82	27,9	107	0,010	1	5	0,090	28	5
M306	7,24	29,1	124	0,012	1	5	0,250	5	5
Santos 6	5,64	29,3	81	0,009	1	5	0,124	5	5
Chiquita	5,89	31,5	129	0,021	1	5	0,178	5	5
M325	6,61	28,2	132	0,095	1	5	0,124	5	5

Tabla B-1. Análisis fisicoquímicos en el área de estudio

	pH	T	Alcalinidad total	BTEX	TOC	DQO	Sr	Grasas y aceites	HT
Nombre	Unidades de pH	°C	mg/L CaCO <sub>3</sub>	mg/L	mg/L C	mg/L O <sub>2</sub>	mg/L	mg/L	mg/L
342	5,27	25,9	5	0,177	2,4	5	0,022	20	5
M326	7,83	26,5	85	0,043	5,4	39	0,134	5	5
ABA 4	5,81	40,3	377	1,029	1	5	0,196	65,1	11,4
M103	6,18	30,0	90	0,006	1	5	0,309	15,4	15,4
M106	7,17	30,3	358	0,024	1	5	0,374	5	5
M107	6,90	30,4	167	0,024	1	5	0,262	5	5
M109	6,84	29,7	81	0,006	1	5	0,098	5	5
M112	6,68	28,3	33	0,013	1	5	0,065	5	5
M122	7,85	30,2	218	0,066	1	5	0,215	19	5
M123	7,40	29,3	132	0,013	1	5	0,099	5	5
M124	7,92	31,8	175	0,006	1	5	0,082	5	5
M125	6,53	31,3	76	0,006	1	5	0,075	10	5
M129	6,57	30,4	64	0,013	1	5	0,018	5	5
M130	8,04	29,6	250	0,006	1	5	0,118	5	5
W201	6,39	30,6	73	0,006	1	5	0,118	5	5
W202	6,48	31,1	90	0,006	1	5	0,133	5	5
W203	6,70	--	115	0,011	1	5	0,206	15,7	5
W204	6,51	--	135	0,009	1	5	0,146	5	5
W211	6,75	32,8	46	0,006	5,94	26	0,079	5	5
W213	6,70	28,1	103	0,006	1	5	0,139	17	5
W218	6,80	31,4	121	0,006	1	5	0,317	16	5
W219	6,45	24,7	45	0,006	1	5	0,472	5	5
W220	6,79	29,8	65	0,006	1	5	0,142	5	5
W221	6,73	28,4	110	0,006	1	5	0,204	5	5
W222	6,89	27,0	99	0,009	3,4	12	0,123	5	5
W224	6,80	30,0	94	0,006	1	5	0,118	5	
W225	6,85	28,3	94	0,006	2,8	55	0,123	5	5
W226	6,86	30,4	109	0,008	1	5	0,117	5	5
W227	6,78	30,0	165	0,008	1	5	0,063	5	5
W228	6,84	29,2	222	0,011	1	5	0,241	5	5
W229	6,90	31,1	99	0,006	1	5	0,232	5	5
W230	6,89	29,1	107	0,010	1	5	0,134	5	5
M301	7,03	25,0	267	0,012	2,09	5	0,331	5	5
M302	5,87	27,4	46	0,021	1	5	0,083	5	5

Tabla B-1. Análisis fisicoquímicos en el área de estudio

	pH	T	Alcalinidad total	BTEX	TOC	DQO	Sr	Grasas y aceites	HT
Nombre	Unidades de pH	°C	mg/L CaCO <sub>3</sub>	mg/L	mg/L C	mg/L O <sub>2</sub>	mg/L	mg/L	mg/L
M304	6,13	30,1	24	0,030	1	5	0,026	5	5
M307	5,89	28,5	49	0,020	1	5	0,179	5	5
M308	6,49	29,4	154	0,030	1	5	0,257	5	5
M309	6,72	28,5	121	0,006	1	5	0,219	5	5
M310	7,18	27,9	75	0,105	1	5	0,160	5	5
M311	7,48	27,4	233	0,019	1	5	0,323	5	5
M313	7,15	27,5	105	0,089	1	5	0,165	5	5
M314	7,76	27,9	143	0,032	1	5	0,026	5	5
M317	6,39	28,4	90	0,024	1	5	0,255	5	5
M318	6,65	29,4	34	0,057	2,03	17	0,072	5	5
M319	6,19	29,6	99	0,036	1	5	0,152	5	5
M321	7,96	28,2	129	0,011	1	5	0,098	5	
M322	6,88	29,4	97	0,265	1	5	0,333	18	5
M323	7,50	28,1	148	0,041	1	5	0,200	13	5
M329	7,56	28,5	169	0,043	1	5	0,015	5	5
29	4,51	28,3	2	0,070	1	5	0,267	5	5
94	6,94	29,5	125	0,020	1	5	0,105	13	5
130	7,02	28,9	92	0,151	1	5	0,183	5	5
131	4,40	28,7	0	0,006	1	5	0,001	5	5
161	4,99	28,9	10	0,018	1	10	0,023	5	5
183	7,07	29,0	132	0,071	1	5	0,211	5	
186	5,63	31,3	1	0,156	1	5	0,011	5	5
254	4,19	28,9	5	0,062	1	10	0,005	24	5
255	3,92	29,0	0	0,028	1	5	0,001	25	16
300	4,83	31,0	10	0,170	1	5	0,006	5	5
317	4,40	27,6	12	0,064	8,1	25	0,014	21	5
320	5,45	29,0	51	0,057	1	5	0,122	5	5
321	5,41	28,4	279	0,026	1	5	0,210	5	5
362	5,70	26,7	2	0,019	1	5	0,001	5	5
107	6,76	28,6	154	0,055	1	5	0,296	5	
227B	4,65	28,0	0,5	0,169	1	5	0,005	5	5
27B	5,44	29,1	24	0,014	1	5	0,022	5	5
310B	5,01	29,5	13	0,047	1	5	0,037	5	
316B	5,08	27,3	16	0,024	1	5	0,035	33	12
319B	7,07	25,3	125	0,050	1	5	0,247	5	
510	6,44	27,7	81	0,045	1	5	0,276	5	5

Tabla B-1. Análisis fisicoquímicos en el área de estudio

	pH	T	Alcalinidad total	BTEX	TOC	DQO	Sr	Grasas y aceites	HT
Nombre	Unidades de pH	°C	mg/L $\text{CaCO}_3$	mg/L	mg/L C	mg/L $\text{O}_2$	mg/L	mg/L	mg/L
433	7,21	--	61	0,096	1	5	0,267	5	5
507	6,30	27,5	77	0,036	1	5	0,228	5	5
509	6,89	28,3	79	0,044	1	5	0,304	5	5
513	6,54	28,4	95	0,059	1	5	0,341	13	5
439	5,43	28,3	23	0,018	1	12	0,027	5	5
429	6,82	31,6	101	0,023	2,79	5	0,197	5	5
501	7,36	--	117	0,016	1	5	0,258	5	5
495	6,87	28,7	311	0,036	1	12	0,299	12	5
405	6,86	28,7	358	0,239	1	13	0,482	5	5
508	5,54	28,9	23	0,225	1	5	0,071	5	5
M602	6,65	28,5	18	0,006	4,17	13	0,019	5	5
M605	6,70	30,0	93	0,020	4,11	14	0,233	5	5
M607	5,45	28,6	8	0,041	4,67	18	0,028	5	5
M609	7,82	26,3	181	0,058	1	5	0,175	37	5
M610	6,70	34,4	12	0,048	7,8	45	0,002	5	5
M613	7,01	26,5	268	0,034	1	5	0,422	5	5
M615	5,67	27,3	10	0,008	1	17	0,003	5	5
M618	6,05	32,0	36	0,011	1	5	0,145	5	5
M619	5,29	29,8	12	0,006	1	5	0,019	5	5
M620	5,30	29,6	10	0,006	1	5	0,013	5	5
M622	6,18	30,0	45	0,006	1	5	0,122	5	5
M623	6,54	32,4	23	0,006	1	26	0,089	5	5

Tabla B-2. Análisis de fraccionamiento isotópico

Nombre	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Doc}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	$^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ (pMC)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
506	-8,65	-55,64	-22	-18,5	53,70	
489	-8,03	-53,47	-24	-20,37	88,20	
PC-11R	-9,65	-66,66		-19,88	19,30	0,704709
505	-7,36	-45,46	-22	-21,16	95,80	
PC-09	-9,8	-67,26		-22,3	7,49	0,704771
PC-8R	-9.505	-65,9		-20,43	3,49	0,704822

Tabla B-2. Análisis de fraccionamiento isotópico

Nombre	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	$^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ (pMC)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
504	-7,94	-53,79	-20	-16,96	44,00	
480	-8,19	-53,53				
512	-8,77	-53,97	-22	-15,83	75,80	
ECP-2	-7,77	-51,52		-17,89	13,90	0,705370
PCM-2	-8,05	-53,09		-16,73	38,20	0,705029
PCM-1	-8,93	-57,59		-16,85	86,00	0,704822
M621	-6,98	-44,38				
471	-7,52	-50,93				
LLA1	-7,33	-48,745		-19,35	105,00	0,705368
M624	-7,67	-49,26				
M111	-7,21	-47,75	-22	-17,78	108,00	
407	-8,67	-56,85	-24	-22,45	48,00	
470	-7,57	-49,77	-20	-14,23		
502	-8,24	-53,47				
M625	-7,25	-45,87				
M117	-7,72	-49,08				
M115	-7	-44,42				
M105	-8,68	-58,58				
M118	-6	-36,69				
M606	-7,17	-45,5	-22			
228B	-6,72	-43,73				
M114	-7,32	-47,54	-21	-14,61	95,30	
M119	-8,53	-57,06	-19	-17,44	85,20	
M601	-7,82	-50,4	-22	-16,1		
W216	-7,57	-50,01	-20	-7,68	96,00	
M120	-8,35	-55,54				
M104	-8,96	-62,46	-20	-15,26	34,70	
M121	-8,42	-56,37	-20	-14,9	102,00	
482	-7,09	-44,11	-22	-26,8	107,00	
M108	-6,89	-43,78				
M113	-6,49	-41,46	-19	-18,37	102,00	
W210	-8,27	-55,66	-24	-15	61,80	
299	-8,06	-51,81				
M617	-7,05	-44,73				
87	-8,29	-53,31		-22,493	91,40	
511	-7,2	-44,91				
M608	-6,52	-40,15				
M126	-7,96	-52,99				

Tabla B-2. Análisis de fraccionamiento isotópico

Nombre	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	$^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ (pMC)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
M614	-6,97	-43,95	-21	-20,54	107,00	
M127	-7,37	-47,4				
478	-6,57	-40,45				
W205	-8,54	-54,77	-23	-19	78,50	
W212	-8,21	-54,71				
M128	-6,35	-40,46				
M603	-7,78	-49,8	-21	-24,17	7,84	
98	-8,34	-53,25	-19	-20,74	85,30	
M611	-8,07	-50,76	-21	-22,4	52,60	
LIZAMA	-7,38	-46,8		-23,82	67,80	0,7123676
M116	-6,36	-43,57	-19	-15,64	85,40	
M102	-7,2	-46				
M328	-7	-44,29		-20,39	64,60	
262	-6,76	-43,25				
M604	-8,29	-56,91				
M131	-7,27	-45,08				
M101	-7,71	-49,88				
W206	-8,45	-54,7				
W208	-5,96	-35,92				
W207	-7,57	-48,76				
M324	-7,84	-50,83				
W217	-8,37	-55,06				
137	-6,31	-38,34	-20			
74	-8,17	-51,26	-19	-22.362	71,70	
M612	-8,84	-57,25				
211	-7,35	-46,72				
177	-7,46	-48,93				
M312	-7,71	-48,97				
M315	-6,98	-43,29	-20	-20,26	110,00	
M316	-6,74	-40,38				
43	-7,79	-49,08	-20	-23.225	96,90	
W209	-7,58	-48,19				
M305	-7,67	-48,26				
M320	-6,98	-41,46				
M303	-6,31	-41,43				
375	-6,52	-40,48				

Tabla B-2. Análisis de fraccionamiento isotópico

Nombre	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	$^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ (pMC)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
M327	-6,67	-43,25	-19	-17,45	112,00	
W223	-7,49	-48,68	-19	-13,114	55,40	
M306	-7,2	-44,21				
Santos 6	-9,04	-62,55		-24,22	17,30	0,713263
Chiquita	-7,34	-48,47		-13,55	42,20	0,711138
M325	-6,83	-42,27	-20	-17,37	108,00	
342	-6,02	-37,85				
M326	-7,57	-46,76				
ABA 4	-7,99	-51,62		-7,51	31,90	0,709079
W201	-7,98	-53,95				
W202	-7,76	-51,88	-21	-14,7	97,90	
W203	-8,38	-55,28				
W204	-8,02	-53,54	-22	-12,7	66,40	
W226	-8,26	-54,82	-21			



