

Utilización de la relación Cl/Br como trazador hidrogeoquímico en hidrología subterránea.

E. Custodio⁽¹⁾ y C. Herrera⁽¹⁾

(1) Prof. Dep. Ing. Terreno, Univ. Politécnica de Cataluña, Barcelona. Actualmente en el ITGE, Madrid.

(2) Becario Dep. Ing. Terreno, Univ. Politécnica de Cataluña, Barcelona y Universidad Católica del Norte. Antofagasta, Chile

RESUMEN

El cloruro y el bromuro son dos iones con comportamiento próximo al del trazador ideal. Su origen más frecuente en las aguas subterráneas dulces es común y corresponde al aerosol marino incorporado a la precipitación atmosférica. Pero su presencia no es del todo paralela y por lo tanto pueden ayudar a identificar el origen del agua subterránea en circunstancias apropiadas. Para ello, además de los estudios hidrogeoquímicos a partir de los iones principales, se puede considerar la relación $R = rCl/rBr$ (r indica concentración en $meq L^{-1}$ o en $mmol L^{-1}$). El valor marino es de 655 ± 4 . Normalmente es menor en las aguas continentales dulces, que con frecuencia muestran una relación entre 100 y 600, y más comúnmente entre 350 y 500. La incorporación de halita al agua, naturalmente o por procesos antrópicos, incrementa notablemente la relación, mientras que la contaminación por bromo a causa del quemado de gasolinas o por ciertos productos agroquímicos lo pueden hacer disminuir notablemente. En el caso de aguas salinas y salmueras la relación puede indicar el origen de la salinidad o la presencia de mezclas de aguas de diferentes orígenes.

Palabras clave: Agua subterránea, Precipitación, Bromuros, Relación cloruro/bromuro.

Use of the ratio Cl/Br as a hydrogeochemical tracer in groundwater hydrology.

ABSTRACT

Chloride and bromide are two ions which behave close to the ideal tracer. In most cases they have a common origin in fresh groundwater which is the incorporation of marine aerosol to atmospheric precipitation. But their presence is not fully parallel and as a consequence they may help to identify groundwater origin under appropriate circumstances. To do this, besides the hydrogeochemical studies using the major ions, the ratio $R = rCl/rBr$ (r means concentration in $meq L^{-1}$ or $mmol L^{-1}$) can be used. The marine value is 655 ± 4 . It decreases in fresh continental waters, which often have a ratio between 100 and 600, and more frequently between 350 and 500. When halite is naturally or anthropically added to water, the ratio greatly increases. Contamination by bromine from burning of automobile fuels or from some agrochemicals may greatly decrease the ratio. In the case of saline waters and brines the ratio may point to the origin of salinity or the existence of mixing processes.

Key words: Groundwater, Precipitation, Bromide, Ratio chloride/bromide.

INTRODUCCIÓN

Tanto el ión cloruro como el ión bromuro, que representan la prácticamente totalidad del cloro y bromo disuelto en aguas naturales, son estables en solución acuosa, no reaccionan normalmente con otros componentes, no se precipitan sino a muy altas concentraciones (varios cientos de $g L^{-1}$) y el terreno tiene normalmente muy pequeños contenidos en los mismos. Por esta razón se les considera trazadores químicos próximos al ideal ya que en aguas dulces están permanentemente

en solución y se mueven de forma similar a la molécula de agua, salvo en situaciones extremas. El ión cloruro es un clásico trazador hidrogeoquímico en el que se fundamentan múltiples estudios ya que es un componente mayoritario del agua natural y tiene una analítica relativamente sencilla y precisa. El ión bromuro es mucho menos abundante, y sólo aparece reflejado en análisis especiales y no siempre con la adecuada precisión. Por esta razón su utilización en estudios hidrogeoquímicos es mucho menos frecuente, aunque actualmente las técnicas cromatográficas

tográficas permiten soslayar buena parte de los inconvenientes para dilucidar problemas en los que el Cl y el Br tengan orígenes no del todo coincidentes. En la tabla 1 se indican algunas propiedades generales del cloro y el bromo de interés hidrogeoquímico. El Br no tiene fijado niveles guía ni límites en cuanto a su presencia en el agua potable, lo que es explicable por su relación con el Cl. En las concentraciones moderadas en las aguas potables no parece tener ningún efecto nocivo.

En la realidad las aguas continentales tienen orígenes del Cl y del Br hasta cierto punto relacionados. Por lo tanto, para resaltar diferencias es aconsejable utilizar la relación entre ambos. De aquí en adelante se utilizará la relación cloruro/bromuro en concentraciones molares, indicada como $R \equiv rCl/rBr$, para distinguirlo de la ponderal, Cl/Br. Resulta $rCl/rBr = 2,25$ Cl/Br. De esta manera se manejan valores prácticamente

siempre mayores que la unidad, hasta algunos miles. En muchos trabajos es frecuente dar la relación Br/Cl (molar o ponderal) en cuyo caso resulta un número decimal más difícil de manejar o que hay que utilizarlo como múltiplo de 10^{-3} . En lo que sigue se utilizará indistintamente R y rCl/rBr .

Cuestiones analíticas

El error de la relación $R \equiv rCl/rBr$ depende de los errores de determinación del Cl⁻ y del Br⁻. Sean, $\sigma_R, \sigma_{Cl}, \sigma_{Br}$, los valores de las desviaciones típicas de la relación R y de la concentración de los respectivos iones, rCl y rBr. Según la teoría de errores:

$$\sigma_R^2 = \left(\frac{\partial R}{\partial rCl} \right)^2 \sigma_{Cl}^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial rBr} \right)^2 \sigma_{Br}^2$$

o sea que:

Tabla 1. Propiedades generales del cloro y bromo. Son atmófilos y litófilos (datos de Reimann y Caritat, 1998).

Propiedad	Cloro	Bromo
Número atómico	17	35
Masa atómica	35,45	79,90
Radio atómico (10 ⁻⁹ m)	97	112
Radio iónico (-1) (10 ⁻⁹ m)	167	182
Isótopos estables	³⁵ Cl 75,77 %; ³⁷ Cl 24,23 %	⁷⁹ Br 50,69 %; ⁸¹ Br 49,31 %
Masa total en 10 ¹² kg		
- corteza continental	11 100 000	23 600
- océanos	25 700 000	88 600
- plantas	3,68	0,00736
Minerales típicos	Halita Cl Na Carnalita Cl ₂ KMg 6H ₂ O Silvita Cl K Sodalita Si ₃ O ₁₂ Al ₃ Cl Na ₄ Endialita Si ₅ O ₁₈ Zr Cl Na ₆	Bromargirita Br Ag Carnalita (Cl, Br) ₂ KMg. 6H ₂ O
Posibles minerales que lo contienen	Anfíboles, biotita Apatito	Apatito Anfíboles, biotita Sodalita, endialita
Usos más frecuentes	Industria química Papel y textiles Petroquímica Blanqueante Desinfectante de agua Antiséptico Colorantes Insecticidas	Aditivo a gasolinas (1) Retardadores de llama Insecticidas, herbicidas, rodenticidas Colorantes Industria fotográfica Industria farmacéutica

(1) como dibromuro de etileno añadido al plomo tetraetilo de las gasolinas con plomo (evita que se deposite plomo en cilindros y válvulas)

$$\sigma_R^2 = \frac{\sigma_{Cl}^2}{rCl^2} + \frac{\sigma_{Br}^2}{rBr^2}$$

de modo que los errores relativos (coeficientes de variación) valen:

$$\frac{\sigma_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{Cl}}{rCl}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Br}}{rBr}\right)^2}$$

siendo ahora rCl y rBr los valores medios de las respectivas concentraciones, suponiendo una distribución normal para ambos.

Para tener errores relativos en la relación R del 10%, con errores en la determinación del Cl^- del 5% se requiere determinar el Br^- con error relativo del 8,7% lo cual puede ser a veces algo difícil, en especial en aguas de baja salinidad. En aguas meteóricas y aguas dulces la concentración de Br^- es normalmente muy pequeña, inferior a 1 mg L^{-1} ($12,5 \text{ } \mu\text{M}$) y con frecuencia menor que $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ($1,25 \text{ } \mu\text{M}$). Es común tener coeficientes de variación de 0,05 para el Cl^- y del 0,10 al 0,20 para el Br^- . Así resulta que la precisión de la medida de la relación R es del 0,11 al 0,24.

Existen diversas técnicas analíticas disponibles utilizadas para aguas dulces (Lundström y Olin, 1986; Harriss y Williams, 1969; Luong et al. 1983), y que se recogen en los métodos standard. Se aplican directamente sobre la muestra, y más raramente a la muestra preconcentrada por evaporación cuando la concentración inicial es muy pequeña. Según la técnica que se utilice existen interferencias mayores o menores con otros iones.

Las técnicas disponibles son:

- activación neutrónica. Límite de detección entre $0,02$ y $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,00025$ y $0,25 \text{ } \mu\text{M}$). Es el método que se acepta como el más preciso y se utiliza como de referencia, pero requiere una instalación de irradiación neutrónica, sólo asequible en instalaciones nucleares, y además es largo y costoso. Esta medida puede ser radiométrica sobre el producto irradiado, o también midiendo el ^{82}Kr (del Br) y el ^{38}Ar (del Cl) que se forman mediante espectrometría de gases nobles acoplada a una microsonda laser (Bohlke e Irwin, 1992). Esta última técnica se aplica a micromuestras e inclusiones fluidas, ya que basta con disponer de 10^{-4} a 10^{-2} mg de fluido.
- dilución isotópica con ^{82}Br radioactivo y medida de la actividad de un precipitado mediante espectrometría gamma. Se debe realizar en un laboratorio radioquímico. Es poco usual. Límite de detección similar a la anterior.
- cromatografía iónica líquida de alto rendimiento (HPLC), para separar mejor los picos que corresponden al Cl^- y al Br^- . Es una técnica relativamente reciente, la que se considera más efectiva y la que hoy se está imponiendo. Normalmente el límite de detección no es inferior a $0,1 \text{ } \mu\text{M}$ ($8 \mu\text{g L}^{-1}$)
- espectrofotometría ultravioleta tras oxidación catalítica con iodo, y generación dinámica de color (a un tiempo preciso) por bromuración de rojo de fenol o fluoresceína. Límite de detección inferior a $0,1 \text{ } \mu\text{M}$ (entre 4 y $10 \mu\text{g L}^{-1}$) (Luong et al., 1983), pero en general limitada a $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Es delicado y se pueden cometer errores importantes si no se realiza con cautela. El Cl^- interfiere y por eso los patrones deben tener una concentración en Cl^- similar a la muestra. De otro modo se pueden cometer errores importantes, en especial para altos valores de R . También deben eliminarse las interferencias debidas al color del agua a causa de materia orgánica. Se tratan de eliminar con persulfato (Whittemore, 1988). Es mejor automatizar la medida. Se tiende a abandonar en beneficio del método anterior. Andreasen y Fleck (1997) mencionan un umbral de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ con error del 8-17% o del 4-8% según que la concentración sea inferior o superior respectivamente $250 \mu\text{g L}^{-1}$. Otras técnicas similares menos usadas son la medida del BrO_3^- generado, bien sea iodométricamente ($1 \text{ } \mu\text{M}$) o bien sea polarográficamente ($0,02 \text{ } \mu\text{M}$), o la del CNBr por cromatografía de gases ($1 \text{ } \mu\text{M}$).
- electrodo selectivo de ión. Límite de detección del orden de $1 \text{ } \mu\text{M}$ ($80 \mu\text{g L}^{-1}$). Esta técnica no es recomendable normalmente para aguas naturales ya que las interferencias son numerosas y los errores pueden ser importantes. Sólo es aceptable para aguas de similar composición iónica. Resulta buena para aguas

marcadas con Br⁻, en las que la concentración es elevada con respecto al cloruro, pero no para aguas naturales.

- f) Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS).

En sales evaporitas el contenido en Br se puede medir por fluorescencia de rayos X de muestras sólidas molidas en alcohol. El método también es válido para aguas con alto contenido en Br.

En el agua natural la mayoría del Br está como Br⁻, pero una parte puede estar como BrO₃⁻ o incluso como otros compuestos. Mientras la activación neutrónica mide el Br total, la colorimetría mide Br⁻ + BrO₃⁻, y la cromatográfica sólo Br⁻. Afortunadamente en la mayoría de aguas naturales continentales domina el Br⁻, así que los diferentes resultados con diversas técnicas son comparables.

El bromo en la naturaleza

El agua del mar tiene una concentración de Br⁻ de 67 ± 2 mg/L y la relación rCl/rBr es muy próxima a 655 ± 4 (Henrich et al., 1993; Matthess, 1982; Schilling et al., 1978; Reimann y Caritat, 1998; Braitsch, 1971). Estos valores han variado poco a lo largo de la historia geológica, en menos de un factor 2 desde hace 650 Ma.

En la generación de las sales atmosféricas a partir del agua marina, la simple evaporación de la misma en las gotículas generadas en las crestas de olas y rompientes mantendría la relación marina, y de hecho es lo que sucede en la lluvia de las inmediaciones de la costa. En las burbujas que se forman en el océano se fraccionan el Na⁺, Cl⁻ y SO₄²⁻ ya que al irse haciendo la película más fina el exceso de líquido resbala y se elimina, y en la piel pueden concentrarse los solutos molecularmente más pesados, que son los que forman preferentemente el aerosol al deshacerse la burbuja (Bloch et al., 1966); no sucede si las burbujas coalescen para dar espuma. Pero esto no parece suceder de forma significativa para el Br⁻ respecto al Cl⁻. Según ensayos de laboratorio (Veeger, 1991), el burbujeo artificial no fracciona significativamente, ni tampoco lo hace el paso por carbón activo. La evaporación

entre 25 y 100°C produce una leve tendencia al escape selectivo del Br⁻, con lo que la relación rCl/rBr crece ligeramente en la solución.

Donde existen áreas extensas de salmuera se libera Br gaseoso a la atmósfera, lo que puede afectar al contenido en Br⁻ de la precipitación local, en la que R decrecería.

Los escasos valores disponibles de la humedad estratosférica (Murphy et al., 1996) y troposférica (Cicerone, 1981) muestran valores de R menores que la relación marina, que pueden llegar a ser del orden de 80.

El agua de lluvia continental, incluyendo tanto la deposición líquida como la que incorpora las sales atmosféricas, suele presentar una relación entre 350 y 600, algo por debajo de la marina (Wilkinson et al., 1997; Duce et al., 1965). Cerca de la costa y a baja altitud el valor es similar al marino, pero decrece al ascender y puede quedar reducido a 190. En el aerosol la relación R es mayor en las partículas mayores (Zhou et al., 1990) y su pronta separación hace disminuir la relación en el aerosol restante desde valores de 620 a 170. En el Ártico la relación puede ser muy pequeña, de 2 a 40 (Landsberger et al., 1990).

La lluvia del interior de los continentes puede tener una relación R menor que en la costa, tal como 110 para el centro-norte de Estados Unidos (Davis et al., 1999). Harriss y Williams (1969) dan valores de 100 a 200 (medias de 110 a 160) para la relación rCl/rBr en lluvia, que puede descender a 10 a 70 (alrededor de 40) para la nieve. R tiende a ser menor para la precipitación en forma de nieve que para la lluvia.

En general parece claro que la relación disminuye al alejarse de la costa (Lundström y Olin, 1986). Junge (1963) señala la siguiente evolución según la distancia a la costa:

Distancia (km)	0	1	2	4	6	7
Cl ⁻ mg L ⁻¹	8	5	3	1,3	0,5	0,3
Br ⁻ µg L ⁻¹	25	20	15	9	6	4
rCl/rBr	750	560	450	320	225	190

Sin embargo en un mismo lugar la lluvia puede presentar grandes variaciones de la relación R, con coeficientes de variación superiores a 0,5, por lo que las diferencias de la relación rCl/rBr entre masas de agua puede que no lleguen a ser significativas.

Durante la lluvia la relación rCl/rBr parece decrecer con la duración (Duce et al., 1965).

En la atmósfera parte del cloro existe como cloro gaseoso (ClH y Cl_2) procedente del océano. Paralelamente existe Br gaseoso como BrH y Br_2 . Para las partículas en el aire a nivel del mar rCl/rBr varía entre 225 y 4500, y tiende a superar el valor marino. Para la acumulación troposférica de cloro gaseoso y bromo gaseoso, tanto orgánico como inorgánico, la relación está entre 100 y 500, y puede ser superior a 2000 en zonas altas para formas inorgánicas (Cicerone, 1981); esta forma de Br puede superar a la de Br^- . Esta presencia del Cl y Br gaseoso transportado o separado preferentemente podría explicar la variación de R si no evolucionan paralelamente, pero es algo aún no bien aclarado. Es posible que la contaminación atmosférica tenga ciertos efectos (Shaw, 1991).

En la concentración progresiva del agua marina por evaporación la relación se mantiene constante hasta que se inicia la precipitación de halita (factor de concentración 10,5). El proceso es bien conocido y modelable (Bodine y Jones, 1996). La halita precipitada acomoda sólo pequeñas cantidades de Br^- con lo que la mayor parte del Br^- se queda en la solución, hasta que se forman otras sales que lo van incorporando en mayor grado. Véase la tabla 2 y la figura 1. Las pequeñas dife-

rencias entre la tabla 2 y la figura 1 es debido al diferente origen de los datos. El valor R va decreciendo progresivamente hasta cerca de las etapas finales. Siemann y Schramm (2000) han estudiado termodinámicamente la evolución.

El valor mínimo de rCl/rBr que se puede alcanzar en la evaporación de agua marina es del orden de 80 (Xun et al., 1977). La disolución incongruente de la halita y su recristalización posterior puede liberar Br (Fontes y Matray, 1993; Kessler et al., 1998). Así la halita puede pasar de contener $65-75 \mu g g^{-1}$ a $30-40 \mu g g^{-1}$ de Br^- en sal diapírica recristalizada. El valor de equilibrio termodinámico es de $78 \mu g g^{-1}$, o sea $R = 17\ 500$. Para $30 \mu g g^{-1}$ es $R = 45\ 600$. Para la halita en capas se señalan valores de rCl/rBr entre 2200 y 5000, así como para aguas de diapiros. La disolución incongruente de la carnalita puede llevar a la formación de silvita. En cualquier caso la relación rCl/rBr decrece en el fluido.

El Mar Muerto, que es una salmuera natural saturada en $ClNa$ y otras sales, tiene $5 g L^{-1}$ de Br^- y $R = 100$ (Habestreit et al., 1999).

En la tabla 3 se resumen un conjunto de datos bibliográficos.

La relación rCl/rBr en rocas es variable y depende mucho de su origen, diagénesis y grado de alteración. El rango de variación puede ser grande. En la tabla 4 se indican algunos valores medios, junto a otros datos.

En formaciones de composición basáltica y origen submarino los valores medios de la relación para los iones atrapados son próximos a los marinos y se citan variaciones entre 450 y 1140

Tabla 2. Evolución aproximada de la evaporación del agua marina (Jones y Anderholm, 1996).

Concentración $g kg^{-1}$	12	37	51	57	60	62	78
Sólido que precipita	halita*	polihalita	bloedita	epsomita	kainita	silvita	carnalita***
rCl/rBr en la solución	608**	158	135	124	124	225**	225
* de primera precipitación							
** la relación ponderal entre la concentración de Br en los cristales y en la solución para la halita y la silvita es respectivamente de 0,075 y 0,75 (0,037 y 0,20 según otras fuentes).							
*** La relación ponderal de Br entre la halita y la carnalita es de 1/7.							

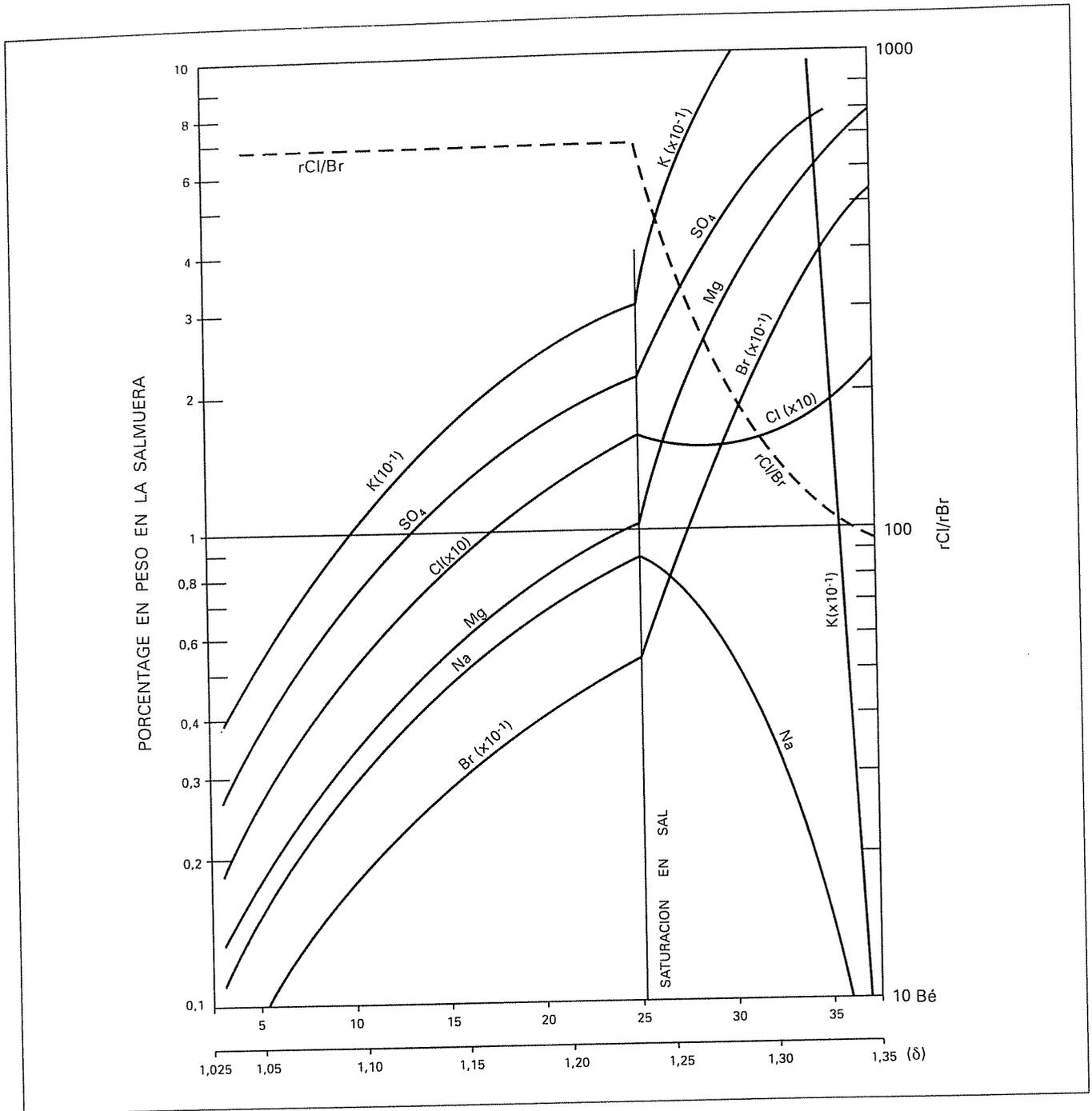


Fig. 1: Evolución de las concentraciones de los componentes en agua del mar durante la evaporación. Bé = grados Baumé; $1/\delta = 1 - (\text{Bé}/1 \text{ y } 5)$ para soluciones más densas que el agua, con δ = densidad relativa a 15,5° C.

(Murphy et al., 1996) para contenidos en Cl de 50 $\mu\text{g g}^{-1}$, con valores modales de R de 670. En la alteración hidrotermal submarina de basalto es posible que algo del Br del agua marina se incor-

pore a los minerales diagenéticos (Martín, 1999), aunque la alteración a arcillas y anfibolitas a alta temperatura no parece afectar al Br⁻ y sí al Cl⁻, en cuyo caso la relación rCl/rBr decrece en el agua si

Tabla 3. Datos generales sobre la relación rCl/rBr tomados de la recopilación de Whittemore (1988), con pequeñas modificaciones. Entre paréntesis los intervalos más frecuentes. La cifra con suprabarra es un valor medio.

Concepto	Mg L ⁻¹ Cl	µg L ⁻¹ Br	R = rCl/rBr
Agua natural	0,1 - 289 000		7-40 000
Lluvia, nieve		2,8-790	7-1252(30-750)
Lago Superior	$\overline{1,3}$	5-50 ($\overline{13}$)	90-525(170-480) $\overline{240}$
Lago Erie	$\overline{21}$	18-37	680-1325 [1]
Missouri (afluentes)	0,9-12	10-100	70-540
Missouri (río principal)			25-1125
Escorrentía urbana (Tucson, AZ)			19-370
Humedad del suelo			9-1325 [2]
Océano		65 000	649±3
Mar Negro	10 340		~650
Mar Muerto	207 000	5 920 000	79 [3]
Agua salina natural			<39 000
Salmueras de campos de petróleo			≤2250 [4]
Salmuera de formación Smackover	~200 000	6360 000	69
Agua de domo salino en Lousiana	289 000	13 350 000	41
Lixiviado de arcillas			18
Rocas ígneas y metamórficas	5-700 µg g ⁻¹	14-7000 µg g ⁻¹	170-3500(700-1400) [5]
Salas y evaporación de salmueras		µg g⁻¹ Br en sólido	rCl/rBr en la solución
Primeros cristales de halita		50-60	25 000-28 000
Cristales de halita finales		500-600	2250-2800
Minerales de K tras la halita			
• Silvita ClK		710-4100	
• Carnalita Cl ₂ KMg. 6H ₂ O		1400-3600	
Halita recristalizada		hasta <5	
Halita marina y no marina		20-500	28 000-75 000

[1] rCl/rBr crece al crecer Cl

[2] rCl/rBr crece al ir pasando del horizonte A al C

[3] se precipita halita

[4] puede decrecer por liberación de Br de materia orgánica. Hay más Br en plantas marinas que en las terrestres.

[5] Los valores de rCl/rBr se refieren al contacto; el valor es aproximadamente la mitad del de la propia roca ígnea y su origen está en inclusiones fluidas residuales.

la relación agua/roca es pequeña. La posterior hidratación de minerales aumentaría la concentración de Br⁻ y Cl⁻ en el agua intersticial residual sin que aparentemente se afecte su relación. Mientras la ebullición supercrítica no fracciona, sí lo hace la ebullición subcrítica a causa del diferente grado de volatilidad.

El Cl⁻ y Br⁻ pueden reemplazar posiciones del OH⁻ en anfíboles, micas, apatito, sepiolita y ciertos hidróxidos. Se puede llegar 1000 mg kg⁻¹ de Cl como Cl(OH)⁻.

La existencia de inclusiones fluidas en rocas pueden hacer variar mucho esas cifras:

Inclusiones	rCl/rBr
Magmáticas y fumarólicas	~ 1200 (1000-2000)
Metamórficas	400-830
Geotérmicas	(100) -450-3700

Según Banks et al. (2000) para los fluidos magmáticos profundos no alterados es $R=1200$ a 1700 . Las sales que se depositan en áreas costeras por efecto del rociado marino suelen tener la relación rCl/rBr de 5000 a 50000 a causa de la cristalización fraccionada.

En la realidad el campo de variación es muy grande, en función de circunstancias locales. En la fig. 2 se muestran esos campos posibles.

El Br tiene muy escasos sumideros naturales y no es volátil. Se menciona frecuentemente su tendencia a una débil incorporación biogénica en la materia orgánica substituyendo al H. La oxidación posterior de esta materia orgánica podría

liberar Br, lo que disminuiría la relación rCl/rBr del agua intersticial. Martín (1999) cita que el agua marina que impregna sedimentos orgánicos de fondo marino puede incrementar su contenido en Br^- hasta cerca de un factor 3, manteniéndose constante el de Cl^- .

En la circulación por el terreno el Br^- no sufre interacción e incluso parece que la ultrafiltración no le afecta sensiblemente.

La disolución de halita por el agua incrementa el valor de la relación rCl/rBr , que puede alcanzar valores muy elevados, superiores a 1000 , con frecuencia mayores a 4500 , y hasta superiores a 10000 . Para salmueras continentales Davis (com. personal) indica valores de 10000 (llano de sal Bonnesville, Utah) y 45000 (subsUPERFICIE del Imperial Valley, California), donde domina la disolución de halita.

La disolución de sales amargas (carnalita y otras) produce aguas salinas y salmueras ricas en Br^- y

Tabla 4. Concentraciones medias en rocas. Valores en mg/kg (datos de Remann y Caritat, 1998, Krauskopf, 1979, Segiura, 1968). Entre paréntesis cuando no coinciden totalmente.

Roca o estado	Cloro	Bromo	rCl/rBr (*)
Corteza terrestre (total)	472	1	1064
Corteza continental superior	640	1,6	900
Ultramáfica	80	1	180
Gabro y basalto (**)	130	1	293
Granito y granodiorita	200	2	225
Arenisca	10	0,3 (1)	75(22)
Pizarras y esquistos	200	6	75
Calizas	150	6	56
Carbón	1000	20	1127
Sedimentos de fondos marinos	-	-	560-2250
Océano	19500	67,3	653
Halita	$0,607 \cdot 10^5$	120	11400
Sales potásicas	$0,401 \cdot 10^5$	250	3615
Aire polucionado (mg/m ³)	2400	350	15
Musgo (Noruega)	160	4,8	75

(*) El error puede ser importante por la variabilidad de las rocas y por la moderada precisión de los datos de Br a concentraciones pequeñas.
 (***) En lapilli volcánico reciente de la Isla de la Palma (Canarias) se encuentra $rCl/rBr=110$ a 240 (Veeger, 1991).

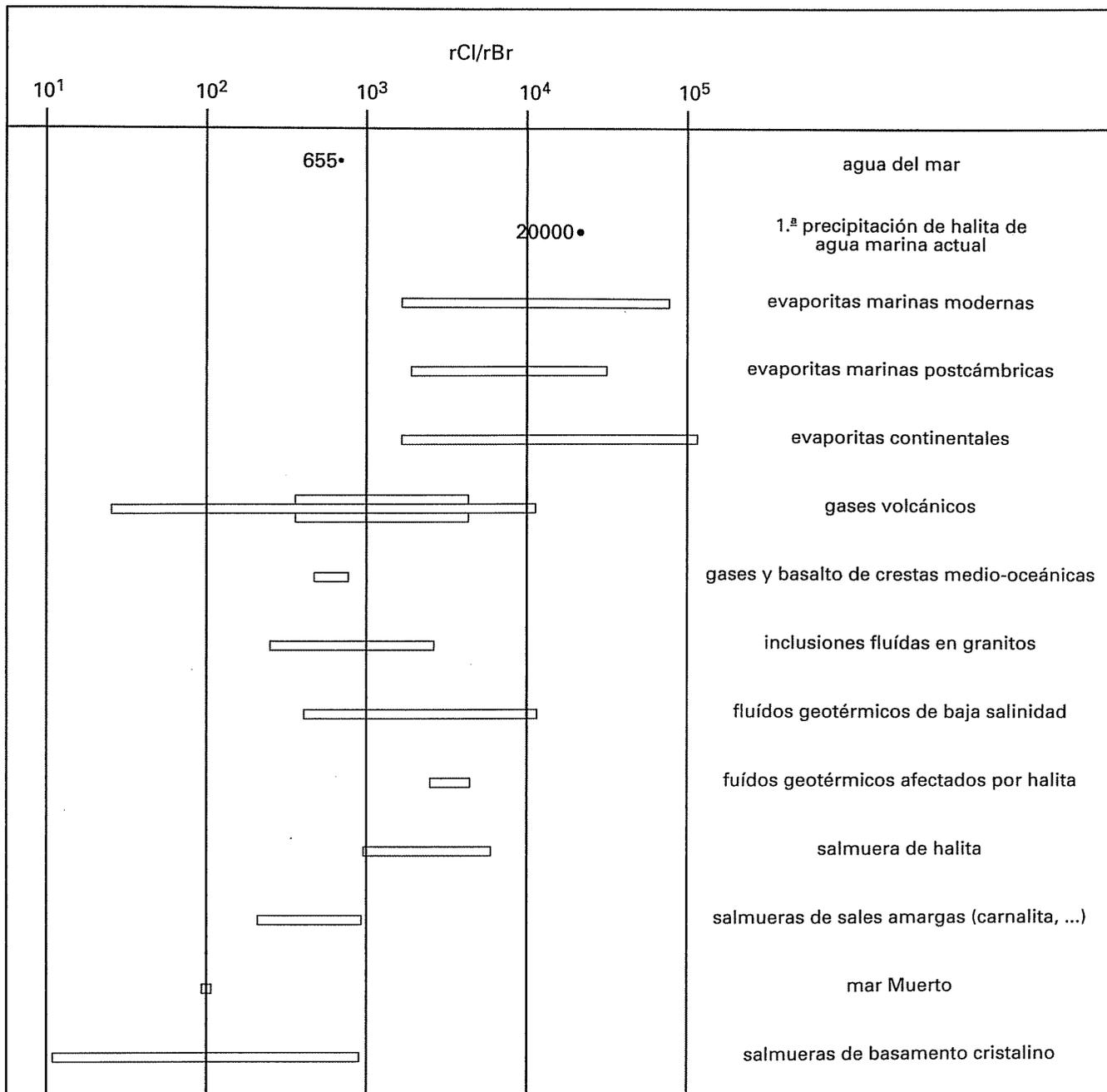


Fig. 2: Campos más frecuentes de variación de la relación rCl/rBr según datos de Heinrich et al. (1993) y otros.

de pequeño valor de la relación rCl/rBr. Este es un proceso poco frecuente, pero se da artificialmente en las plantas de tratamiento de sales potásicas.

Vengosh et al. (1999) mencionan valores de R

entre 1300 y 2000 para aguas residuales, atribuible al aporte de ClNa en el proceso de utilización, si bien lo normal es que se trate de valores en el entorno de 1000 (900 a 1500) para contaminaciones moderadas. En los ríos los valores por encima de la relación marina pueden indicar la

presencia de vertidos antrópicos o la incorporación de efluentes salinos naturales.

Las salmueras de los campos petrolíferos tienen valores de la relación R que depende del modo en que se han generado. Para orígenes marinos se tienen relaciones próximas a la del mar, pero con frecuencia se mencionan valores mayores, entre 800 y 1500. Se pueden explicar por disolución de halita y también por separación de Br que habría pasado a plantas marinas (tienen $r\text{Cl}/r\text{Br}=22-220$). Muchas salmueras naturales son complejas pues pueden ser mezcla de salmueras primarias residuales muy evolucionadas (bajo R , gran exceso de Na^+) con agua de disolución de halita (R alto, Na^+ equilibrado), como han estudiado Fontes y Matray (1993) y han comentado Whittemore (1988) y Rittenhouse (1967).

La contaminación por vehículos produce un aporte de Br^- a la atmósfera que procede de los aditivos a la gasolina para el control de la detonación. Se usan desde la década de 1920; su mayor aplicación fue entre las décadas de 1940 y 1980 y luego su uso decreció por la generalización de las gasolinas sin plomo. Se suele añadir unos 0,35 g por litro de gasolina de dibromuro de etileno con 1/3 de dicloruro de etileno para controlar el depósito de PbO en las paredes de los cilindros a causa de la gasolina con plomo. Se forma Br_2 , Pb , que es soluble en agua (3700 mg L^{-1} a 20 °C). Esto se puede reflejar en la baja relación $r\text{Cl}/r\text{Br}$ en las aguas de escorrentía y freáticas de áreas urbanas e inmediatas a autopistas (Davis et al., 1999).

Similar efecto puede esperarse de la aplicación agrícola de sustancias con bromo, como ciertos plaguicidas, en especial los asociados al tratamiento de invernaderos y umbráculos con BrCH_3 . Ciertas industrias de productos orgánicos sintéticos también pueden verter Br^- . Andersen y Fleck (1997) mencionan que algunos ríos que tributan a la Bahía de Chesapeake (USA) pueden tener $r\text{Cl}/r\text{Br} < 25$. Davis (com. pers.) menciona valores de $R \approx 9$ para escorrentía del pavimento de carreteras en Tucson.

Dror et al. (1999) han estudiado el sistema del mar de Galilea (lago Genezaret) para el que R vale entre 270 y 310 (más próximo a 310; 330 según Vengosh, 1999). El río Jordán aporta agua

con $R = 560$, que en el lago incorpora agua de manantiales salinos (en parte hay desviados) con $R = 160-350$, que responden a paleoaguas evaporadas, con $R = 160$.

Posibles utilidades de la relación $r\text{Cl}/r\text{Br}$

Entre las posibles utilidades de la relación $r\text{Cl}/r\text{Br}$ se pueden mencionar las siguientes:

Identificación del probable origen marino de la salinidad aportada por la precipitación húmeda y seca, con preferencia a otros orígenes de disolución de sales o antrópicos. En general la relación $r\text{Cl}/r\text{Br}$ varía entre 150 y 400, hasta 660 cerca de la costa.

Caracterización de la contribución de la disolución de haluros, principalmente de halita, a la formación de aguas salinas y salmueras. Se trata de aguas con $r\text{Cl}/r\text{Br}$ notablemente superior al marino (655) salvo que se trate de la incorporación de sales del proceso final de cristalización o de fluidos residuales.

Presencia de aguas con ciertos contaminantes antrópicos que supongan un aporte singular de bromo. En general se pueden tener valores de R menores que 150.

Como sucede en cualquier estudio hidrogeoquímico, el estudio de una única magnitud no es suficiente y deben compararse varias para aumentar la confianza de las deducciones. Esto incluye no sólo sustancias disueltas mayoritarias y minoritarias, y sus relaciones, sino también especies isotópicas estables y radioactivas, y todo ello en el marco de un modelo hidrogeológico de funcionamiento basado en datos hidrogeológicos e hidrodinámicos (Custodio, 1991). Por esto la utilización de la relación $r\text{Cl}/r\text{Br}$ no es más que una herramienta adicional, de sensibilidad y especificidad moderada, que actualmente se beneficia de una mejor facilidad y sensibilidad en la determinación analítica del Br^- por cromatografía iónica.

Algunos ejemplos de aplicación

El río Llobregat en Sant Joan Despí (estación

potabilizadora para Barcelona) es el resultado de muy diversas contribuciones de agua y de salinidad. La cuenca recibe en su tramo medio vertidos salinos de las explotaciones mineras de sales potásicas; unas proceden del tratamiento del mineral y tienen rCl/rBr relativamente bajo (lixiviado de sales ricas en Br^-) y otras del lavado de escombreras salinas y afloramientos de halita, que suelen comunicar una relación R alta. Aunque buena parte de esos vertidos actualmente se recogen en un salmueroducto, siguen habiendo vertidos salinos, principalmente del lixiviado de escombreras y de afloramientos. Adicionalmente hay vertidos salinos de plantas industriales de ablandamiento del agua; unas usan como salmuera el vertido minero rico en Br^- y otras halita, pobre en Br^- . Parte del caudal procede de una cuenca rica en yesos pero que no contribuye haluros significativamente. La industria de cloro y sosa a partir de halita vierte por otro salmueroducto. La población aguas arriba es importante de modo que el agua del río incluye agua usada en proporción variable, que puede llegar a ser del 20% en estiajes.

En la figura 3 se representan los valores de Cl^- y Br^- , con indicación del caudal. A pesar de la esperada gran dispersión de puntos se tiene:

- Con caudales altos (baja salinidad), tendencia a rCl/rBr alto. Lavado de escombreras y afloramientos salinos de halita, pero que se diluye en la mayor aportación de la cuenca.
- Con caudales bajos (alta salinidad), tendencia a rCl/rBr menor, acercándose al marino aunque siempre quedando por encima. Mayor contribución relativa de aportes salinos en relación con la actividad minera (producción de ClK a partir de sales terminales ricas en Br^-) o de la utilización de sus salmueras ricas en Br^- para procesos industriales.

Los datos de la Red de Control de la Calidad de las Aguas (ReCoCa) muestra algo similar.

En el entorno de la explotación de sales potásicas de Suria (cuenca del Llobregat) se tienen los siguientes valores:

- Rezumes de agua en el interior de la mina: $R \approx 6400$.

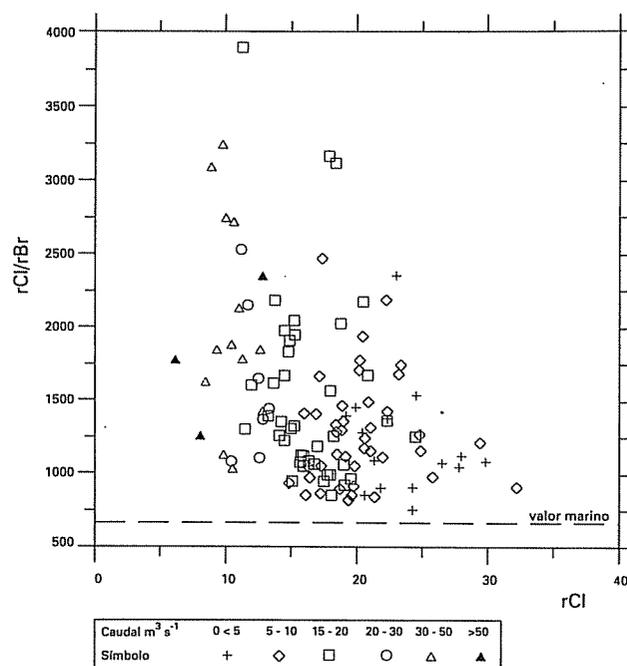


Fig. 3: Relación entre rCl/rBr y rCl para las muestras medias mensuales de agua del río Llobregat en Sant Joan Despí (datos Aigües de Barcelona) con indicación del rango de caudales.

Efecto de la disolución de halita. Se trata de salmuera casi saturada en Cl^- (como contraste, para rezumes en carnalita en las minas potásicas de Navarra la relación es ≈ 540).

- Aluvial y aguas del río Cardener (afluente principal del Llobregat): $R \approx 2000-3000$. Efecto de la disolución de halita local o de la mina de Cardona, aguas arriba. Es agua poco a moderadamente salina (200 a 1000 $mg L^{-1} Cl^-$).
- Drenajes del área minera (Sallent, cuenca del Llobregat); salmuera semisaturada: $R \approx 2000-3000$. Efecto de disolución de halita.

En el acuífero del Valle Bajo del Llobregat, recargado principalmente por aguas del río, directamente en el cauce o a través de excedentes de riego (se usan altas dotaciones) se tienen valores de la relación rCl/rBr que varían entre 670 y 810 para un pozo de control y entre 400 y 1500 para los pozos de abastecimiento. Dichos valores mayores están de acuerdo con las características del río pero no los menores, que reflejan la

influencia de la recarga local y sobre todo del riego con aguas del canal de la margen izquierda (Canal de la Infanta). Este canal actualmente lleva una alta proporción de agua del río Anoia (Custodio, 1994), tributario en cuya cuenca no hay haluros, y en la que por lo tanto cabe esperar una relación R pequeña (no hay datos directos). Así la relación rCl/rBr muestra poder discriminatorio.

En el centro del valle Bajo (Quatre Camins) se estudió un proceso temporal de acusado incremento de la salinidad y de la dureza del agua del acuífero en 1982 (Custodio, 1987; Custodio et al., 1983). Las posibles causas eran varias pues en la zona coincidían plantas industriales, con instalaciones de ablandamiento del agua por intercambio iónico, el paso de un salmueroducto de una industria de cloro y sosa, y el almacenamiento de halita para usos industriales y deshielo de carreteras, además de la propia salinidad del río que recarga el acuífero. El resultado fue la identificación de vertidos de salmuera residual de las plantas de ablandamiento como causa de la salinidad acumulada y liberada en una crecida del río. La relación rCl/rBr ayudó a la identificación:

Fuente de agua y salinidad	Salinidad g L ⁻¹ Cl ⁻	rCl/rBr
Salmueroducto	4-40	12 000
Salmueras de regeneración de resinas (traídas del área de minería potásica)	50-200	1400
Sal para regeneración	-	5500
Vertido de la planta de ablandamiento	100	1200-2000
Río Llobregat	0,5	1200
Escorrentía local	0,3	(10 000?)
Acuífero afectado	1-2	1200-1800
Acuífero no afectado	0,4-0,6	900-1200

Estos valores están representados en la figura 4.

En los niveles someros limo-arcillosos de la franja costera del delta del Ebro (Tarragona) se encuentran aguas con clorinidad que casi cuadruplica a la marina. La existencia de esta agua supone un problema para cultivos diferentes de los del arroz. La relación rCl/rBr es muy próxima a la marina (600-640), lo que confirma que se

trata de aguas marinas concentradas, posiblemente en áreas interiores creadas por la formación de barras marinas. El proceso de detalle aún está por definir puesto que la marca isotópica de evaporación es débil.

En la Isla de La Palma (Islas Canarias) se realizó un muestreo selectivo de galerías y pozos dentro de un proyecto conjunto de la Universidad Politécnica de Cataluña y la Universidad de Arizona en Tucson (Veeger, 1991). En la figura 5 se reinterpretan los resultados de Cl⁻ y Br⁻ indicando la ubicación geográfica. En la isla se tiene volcanismo activo en la mitad Sur y gran actividad agrícola en áreas del W y franja costera del NE. Se discriminan varios grupos de aguas que tienen determinadas localizaciones geográficas:

1. Aguas de cumbres (A). Meteóricas. Poco mineralizadas. rCl/rBr menor que el marino, esperable en el agua de precipitación. Corresponde a aguas muestreadas en zonas altas (cumbres del entorno de la Caldera de Taburiente) y otros del NE que son probablemente transferencia desde las cumbres.
2. Aguas en las áreas de regadío intensivo (C) del W y NE; más salinizadas que las anteriores y con bajo R. Se interpretan como el efecto de retornos de riego afectados por agroquímicos.
3. Aguas diversas con alta R (B) y salinidad intermedia, que parecen tener efecto de emanaciones volcánicas. Todas ellas corresponden a lugares bien por encima del nivel del mar. Fuera de la agrupación una muestra moderadamente clorurada tiene alto R y puede representar el mayor efecto volcánico.
4. Aguas costeras. Mineralización media y alta. Una tiene marca marina. La otra (la más salina) corresponde a rezumes dentro de una cueva en coladas volcánicas recientes; el elevado valor de R puede ser explicado por incorporación de halita dejada por la evaporación parcial de rociado marino (con preferencia a un origen volcánico difícil de explicar en un ambiente muy aireado).

En el área de Teide, en el Este de Gran Canaria (Islas Canarias), en una zona agrícola intensiva y con amplias zonas urbanas (Cabrera, 1995), el

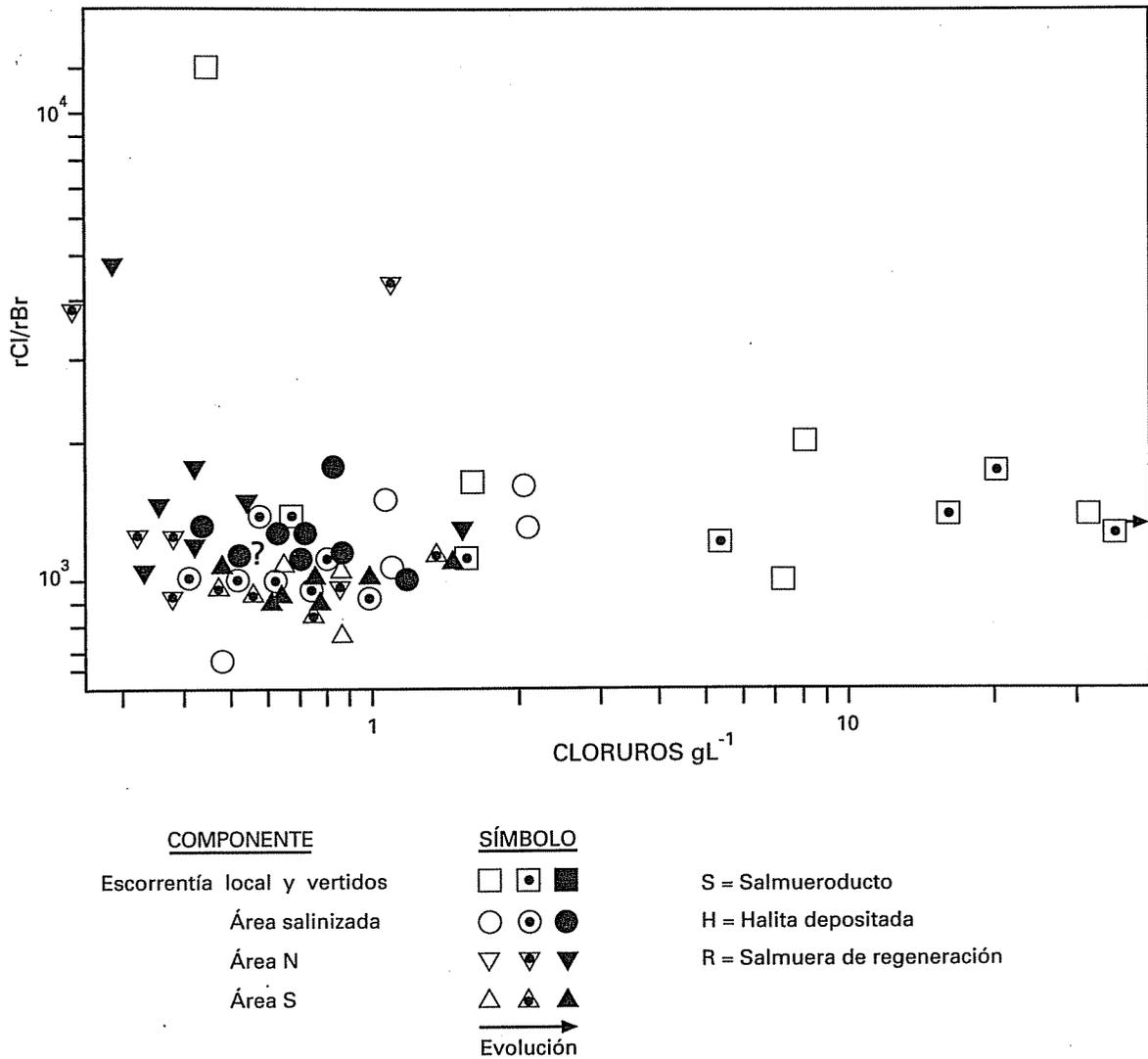


Fig. 4: Resultados de la comparación de la relación rCl/rBr en el contenido en cloruros de las aguas subterráneas y otros componentes durante y tras el episodio de contaminación salina del área de Quatre Camins (Molins de Rei-Sant Vicenç dels Horts, Barcelona).

agua de los pozos muestra valores de rCl/rBr más frecuentes entre 600 y 1000, con un rango entre casi 400 y 1400, centrados hacia el valor marino de 655 (figura 6). Esto es coherente con ser un área costera en la que hay cierta contaminación marina, principalmente por formación de conos ascensionales. También hay recarga por retornos de riego y por aguas usadas urbanas y rurales. La recarga principal es por transferencia subterránea desde el área de cumbres. La mayor o menor presencia de nitratos y la mayor o menor salinidad no permite separar grupos en esta área

con mezclas complejas de aguas subterráneas. Sin embargo tres pozos muestran valores de R muy altos, de 6000 a 13500, y corresponden a aguas salobres de áreas con anomalías térmicas y abundancia de gas carbónico, y que además incorporan retornos de riego. Cabe interpretar que el incremento de Cl⁻ es debido a aporte volcánico, pero para afirmarlo se requieren muestreos adicionales.

En la figura 7 se da la relación entre rCl/rBr y el Cl para aguas de pozos profundos del macizo fon-

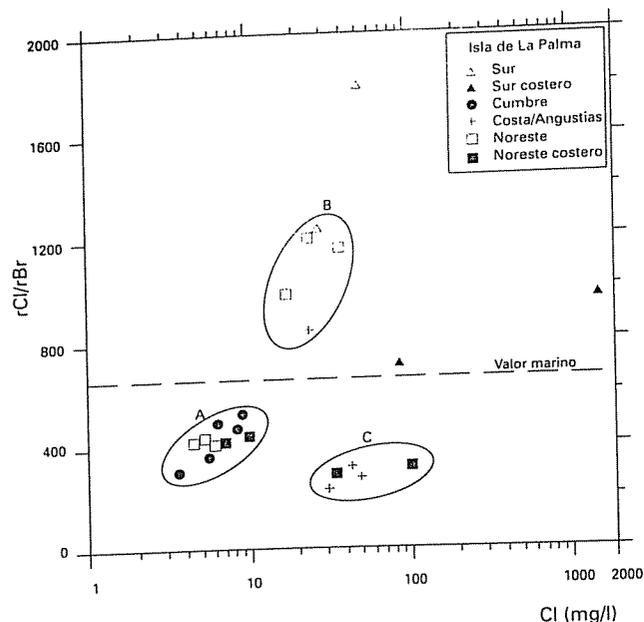


Fig. 5: Relación entre rCl/rBr y Cl para muestras de aguas subterráneas (galerías y pozos) en la isla de la Palma, Canarias. Datos de Veeger (1991).

lítico de Amurga, en el SE de Gran Canaria (Islas Canarias). Se trata de aguas con salinidad elevada por efecto de aridez climática y con un aporte salino apreciable del aerosol marino (Custodio, 1992). Los valores R son claramente superiores al marino, lo cual parece apuntar a una contribución volcánica de Cl , en especial hacia los bordes del macizo, donde se identifica una contribución de CO_2 magmático. El pozo 18 está afectado por un inicio de intrusión marina, y la relación R se acerca al valor del agua del mar (655).

Dentro de un proyecto del Comité Conjunto Hispano-Norteamericano para la Cooperación Científica y Tecnológica, en un convenio entre la Universidad Politécnica de Cataluña y la Universidad de Arizona en Tucson, en 1987 se hicieron muestreos de pozos, galerías y nacientes en las islas de Gran Canaria y Tenerife (Canarias). En la figura 8 se representan los resultados inéditos (S.N. Davis y E. Custodio) de la relación rCl/rBr respecto al Cl . Los resultados son bastante discriminatorios y pueden resumirse en:

a) La única muestra con aparente contaminación

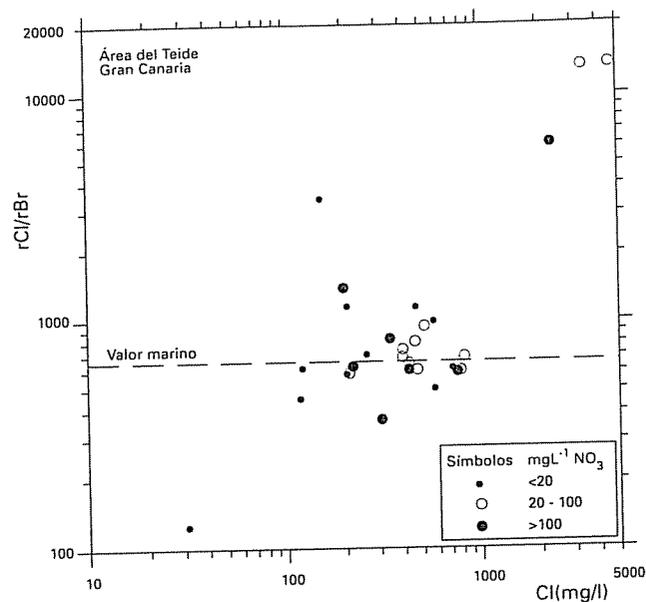


Fig. 6: Relación entre rCl/rBr y Cl para aguas subterráneas de pozos del área de Teide, en el Este de Gran Canaria, Islas Canarias, según datos de Cabrera (1955).

marina muestra la relación que corresponde a agua del mar.

- Las aguas subterráneas de áreas de cumbres (altitud de procedencia superior a 1000 m) tienen una relación menor que la marino, con tendencia a ser tanto cuanto menor la clorinidad.
- Las aguas ricas en CO_2 tienden a tener rCl/rBr algo mayor; en aguas poco cloruradas no se alcanza la relación marino, lo cual indica que el CO_2 no va necesariamente acompañando a una contribución importante de CO_2 , pero en las aguas más cloruradas la relación es ya superior a la marino, lo cual se puede atribuir a Cl de origen volcánico, pudiendo haber escapado buena parte del CO_2 .
- Las aguas que parecen ser salinas por aridez climática tienen alta relación rCl/rBr , lo cual puede indicar un cierto aporte de Cl de la roca o de gases volcánicos residuales, pero también puede ser un efecto asociado a la incorporación de micropartículas de halita en el aerosol marino por evaporación parcial del rocío marino en la costa.

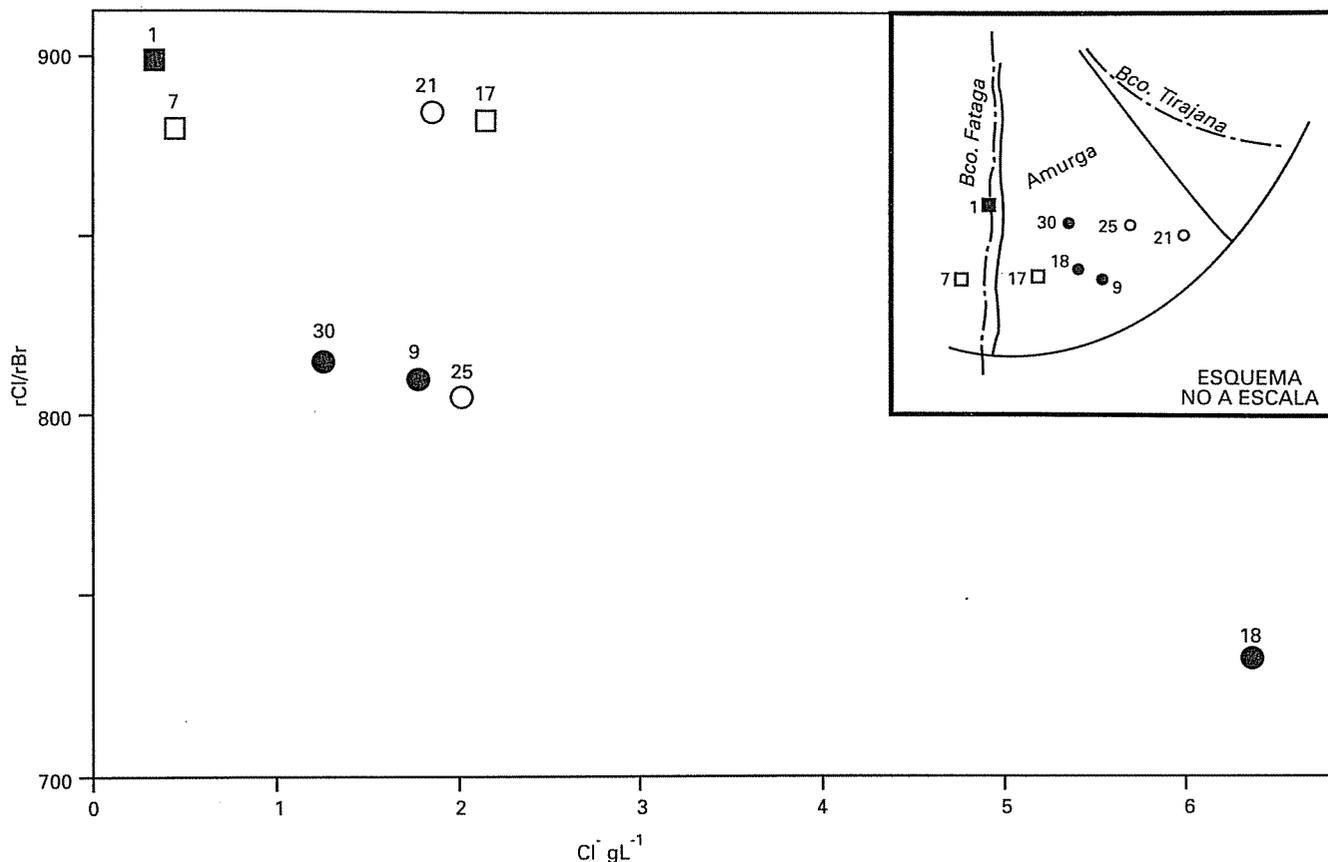


Fig. 7: Relación rCl/rBr - Cl para los pozos del macizo fonolítico de Amurga, en el SE de Gran Canaria (Islas Canarias).

e) Las muestras con notable contaminación agrícola (alto contenido en nitratos) por retornos de riego tienden a tener rCl/rBr pequeño, salvo en un caso en el que por la situación puede dominar la incorporación de aguas urbanas (nº 5 y quizás también afectando parcialmente al nº 4).

Se tienen datos recientes de la isla volcánica de Fuerteventura (Canarias) que corresponden a la tesis doctoral en curso del segundo de los autores bajo la dirección del primero. Fuerteventura es un lugar árido (entre 80 y 200 mm de precipitación media, según la altitud) y sometida de fuertes vientos. Las aguas subterráneas son en general salobres a muy salobres. Se obtienen algunos resultados singulares (fig. 9) que se resumen a continuación:

a) Las aguas de los sondeos profundos son salinas y con una relación rCl/rBr entre la marina y

el entorno de 800, sin que exista una clara relación con la salinidad en cada área, pero el conjunto tiende a acercarse al valor marino al crecer el Cl.

b) Las aguas de los pequeños nacientes (manantiales que pueden reducirse casi a goteos) y de los pozos poco profundos del acuífero superior muestran valores moderadamente altos de la relación, aún con notable variación del contenido en Cl⁻, mientras que los del Malpais volcánico joven, con clorinidades diferentes, muestran una relación que varía entre cerca del valor marino y valores grandes, de cerca de 2000.

c) Las aguas de lluvia (integrando el polvo atmosférico) y una de un pozo próximo a una "gavia" que recoge agua de escorrentía superficial presentan valores de la relación anormalmente altos, entre 1000 y 5500, que en cierta

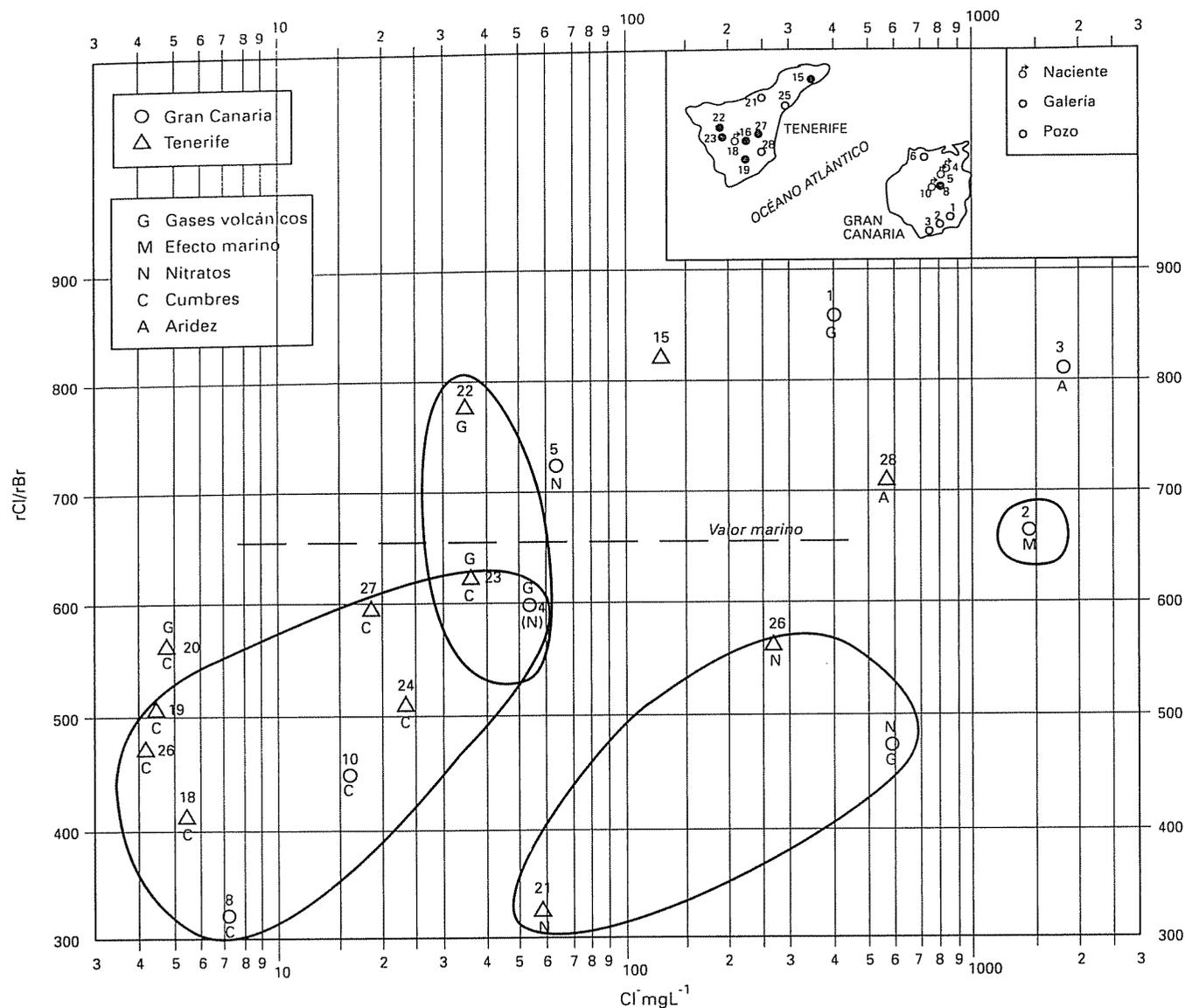


Fig. 8: Representación de los datos de rCl/rBr y Cl para las muestras tomadas en 1987 en Gran Canaria y Tenerife (Islas Canarias).

manera responden a los muy altos de los pozos del malpaís. Este es un hecho a confirmar.

La elevada relación para el agua de lluvia y su relativa alta clorinidad podrían ser explicados por la incorporación de halita, quizás transportada eólicamente, que se formaría en la costa por evaporación parcial del rocío de agua marina donde el mar bate fuertemente y el viento es intenso. Quizás no todas las lluvias tendrían esta marca. Las aguas salinas profundas parecen par-

cialmente de origen marino (queda por explicar su existencia por cuestiones hidrodinámicas) con adiciones de cloro de la roca, en cualquier caso con muy lenta renovación. La relación rCl/rBr parece una herramienta de interés pero se requieren estudios adicionales para la interpretación.

En el entorno del emplazamiento de la Central Nuclear de Cofrentes (Valencia) se han medido diversos manantiales y aguas de sondeos profundos. Los valores más característicos de la rela-

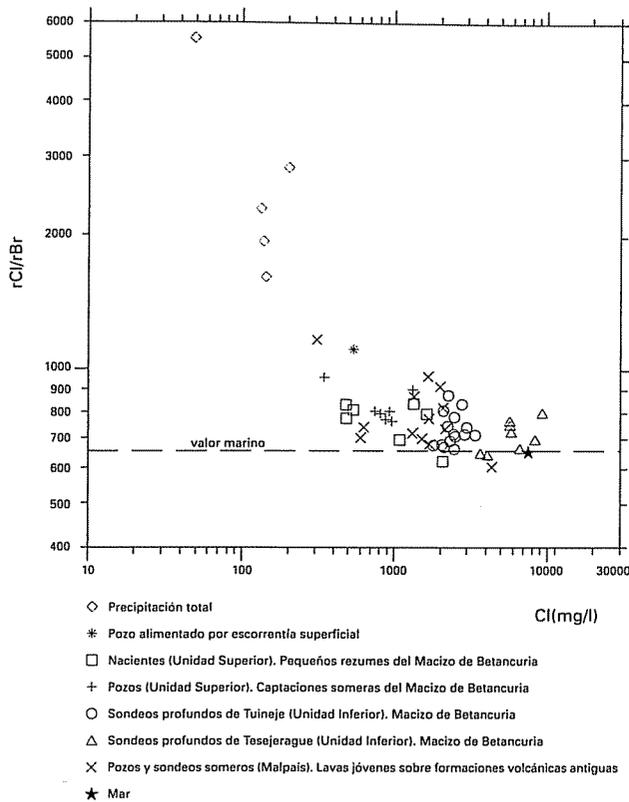


Fig. 9: Relación entre rCl/rBr y Cl para puntos de agua en el área central de Fuerteventura (Islas Canarias) según trabajos en curso.

ción rCl/rBr están entre 550 y 800 para las perforaciones, con valores más frecuentes entre 600 y 650, es decir iguales o algo menores que los marinos. En los manantiales que descargan aguas locales e infiltraciones del circuito de refrigeración con agua tomada del río Júcar, los valores son similares, entre 610 y 690. Buena parte de las variaciones son probablemente debidas a la incertidumbre analítica.

En los estudios realizados en Mallorca la relación rCl/rBr no aporta discriminación adicional al no ser suficiente la precisión analítica del Cl y del Br , en especial para los valores menores. Parece que los manantiales y aguas subterráneas más sulfatadas (contaminación por yesos del Keuper) presentan una relación rCl/rBr algo mayor que la marina, al tiempo que muestran un notable déficit de Na respecto a Cl . En cambio los manantiales y aguas subterráneas con notable afección

agrícola no parecen diferir del valor marino, el cual parece dominar la composición química.

CONCLUSIONES

Si las determinaciones de Cl^- y en especial de Br^- son suficientemente precisas, la relación rCl/rBr tiene poder discriminatorio sobre las características hidrogeoquímicas de recarga y flujo del agua subterránea. La medida de ambos iones por cromatografía iónica es adecuada para estos fines. Aunque el mayor potencial de la utilización de la relación, conjuntamente con otros indicadores hidrodinámicos e hidroquímicos, está en el estudio de aguas salinas y salmueras, también permite agrupar las aguas dulces según su origen. En islas volcánicas parece que el aporte de cloruro atmosférico domina para las aguas más dulces, pero puede existir un cierto aporte preferente de Cl magmático en las más salinas que no tienen incorporación directa de agua marina. En parte se puede atribuir a una muy lenta tasa de renovación, que permite incorporar iones halógenos que están en la roca o procedentes de la lenta desgasificación de las cámaras magmáticas profundas. Este hecho puede afectar a los cálculos de recarga mediante el balance de ión cloruro, ya que se tiende a disminuir el valor real para las aguas más salinas. Parece que los retornos de riego en áreas con notable adición de agroquímicos tiende a hacer disminuir el valor rCl/rBr , pero éste crecería si se trata de aguas residuales domésticas.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se ha preparado como una aportación preliminar al proyecto CICYT HID99-0205 y se ha beneficiado de datos procedentes de otros proyectos CICYT, Europeos y del Comité Conjunto Hispano-Norteamericano, así como de convenios con Aigües de Barcelona y con Elmasa (Gran Canaria), y de trabajos realizados dentro de la Comisaría de Aguas del Pirineo Oriental y del Curso Internacional de Hidrología Subterránea. Los análisis de bromuro antiguos han sido realizados por D. Santiago Balagué (colorimétricamente) y los modernos por Aigües de Barcelona y el CIEMAT, agradeciéndose la cooperación de los Drs. Leonard Matia y Pedro Ribas.

REFERENCIAS

- Andersen, D.C. Fleck, W.B. (1997). Uses of bromide: chloride ratios to differentiate potential sources of chloride in shallow, unconfined aquifer affected by brackish-water intrusion. *Hydrogeology Journal*, 5 (2) 17-26
- Banks, D. A., Green, R., Cliff, R. A. Yardley, B. W. (2000). Chlorine isotopes in fluid inclusions: determination of the origins of salinity in magmatic fluids. *Geochim. & Cosmochim. Acta*, 64 (10): 1785-1789.
- Bloch, M.R., Kaplan, D., Kertes, V., Schnerb, J. (1966). Ion separation in bursting air bubbles: an explanation for the irregular ion ratios in atmospheric precipitation. *Nature*, 209: 802-803.
- Bodine, M.W. Jr., Jones, B.F. (1996). The salt norm: a quantitative chemical-mineralogical characterisation of natural waters. U.S. Geol. Survey, Water Resources Inv. Rep 86-4086: 1-130.
- Böhlke, J.K., Irwin, J.J. (1992). Laser microprobe analysis of Cl, Br, I, and K in fluid inclusions: implications for sources of salinity in some ancient hydrothermal fluids. *Geochim. & Cosmochim. Acta*, 56: 203-225.
- Braitsch, O. (1971). Salt deposits: their origin and composition. Springer-Verlag: 1-297
- Cabrera, M.C. (1995). Caracterización y funcionamiento hidrogeológico del acuífero costero del Telde (Gran Canaria). Tesis Doctoral. Dep. Geología. Universidad de Salamanca.
- Cicerone, R.J. (1981). Halogens in atmosphere. *Reviews of Geophysics and Space Physics*. 19 (1): 123-139.
- Custodio, E. (1987). Fast release of salinity after a flood in the Llobregat Valley (Catalonia). *Vulnerability of Soil and Groundwater to Pollutants*. (van Duijnverbooden and Waegenigh, ed.). Elsevier: 563-573.
- Custodio, E. (1991). La interpretación hidrogeoquímica como herramienta de estudio y valoración de sistemas acuíferos: aspectos metodológicos generales. *Hidrogeología, Estado Actual y Prospectiva*. Curso Internacional de Hidrología Subterránea. CIMNE-UPC. Barcelona: 121-162.
- Custodio, E. (1992). Coastal aquifer salinization as a consequence of aridity: the case of Amurga phonolitic massif, Gran Canaria Island. *Study and Modelling of Salt Water Intrusion*. CIMNE-UPC. Barcelona: 81-98.
- Custodio, E. (1994). Endurecimiento del agua del Valle Bajo del Llobregat por cambios en los procesos de recarga. *Análisis y Evolución de la contaminación de las Aguas Subterráneas*. Alcalá de Henares. Asoc. Intern. Hidrogeólogos-Grupo Español. II:123-140.
- Custodio, E., Galofré, A., Guardiola, J. (1983). Estudio sumario de la contaminación salina del acuífero del Valle Bajo del Llobregat en el entorno de Molins de Rey (Barcelona). *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*. Madrid. VIII: 495-508.
- Davis, S.N., Campbell, D.J., Berthey, H.W., Flynn, T.J. (1985). Groundwater tracers. *National Water Well Assoc.*: 1-200.
- Davis, S.N., Cecil, L.D.W., Zreda, M., Moysey, S. (1999). Chlorine-36, bromide and the origin of spring water. *Geological Society of America, Annual Meeting, Oct., Abstracts with Programs*, 31 (7). A330.
- Dror, G., Ronen, D., Stiller, M., Nishri, A. (1999). Cl/Br ratios of Lake Kinneret, pore water and associated springs. *J. Hydrology*, 225:130-139.
- Duce, R.A., Winchester, J.W., van Nahl, W. (1965). Iodine, bromine and chlorine in the Hawaiian marine atmosphere. *J. Geophys. Research*, 70 (8): 1795-1799.
- Fontes, J. Ch., Matray, J.M. (1993). Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France: 1. Brines associated with Triassic salts. *Chemical Geology*, 109: 149-175.
- Habestreit, K., Stutz, J., Rosen, D., Matveiv, V., Poleg, M., Luria, M., Platt, U. (1999). DOAS measurements of tropospheric bromine oxide in mid-latitudes. *Science*, 283: 55-57.
- Harriss, R.C., Williams, H.H. (1969). Specific ion electrode measurements on Br, Cl, and F in atmospheric precipitation. *J. Appl. Meteorology*, 8:299-301.
- Jones, B., Anderholm, J.K., (1996). Some geochemical considerations of brines associated with a bedded salt repository. *IV Intern. Symp. Geochemistry of the Earth Surface*. Intern. Assoc. Geochemistry & Cosmochemistry (J.H. Bottvol. ed.): 343-353
- Heinrich, C.A., Bain, J.H.C., Fardy, J.J., Warig, C.L. (1993). Br/Cl geochemistry of hydrothermal brines associated with Proterozoic metasediments-hosted copper mineralization at Mount Isa, northern Australia. *Geochim. & Cosmochim. Acta*, 57: 2991-3000
- Junge, C.E. (1963). Air chemistry and radioactivity. Academic Press, N.Y.
- Kesler, S. E; Appold, M.S., Martini, A.M., Walter, L.M., Huston, T.J., Kyle, J.R. (1995). Na-Cl-Br systematics of mineralizing brines in Mississippi valley-type deposits. *Geology*, 23 (7): 641-644.
- Krauskopf, K.B. (1979). Introduction to geochemistry. McGraw-Hill-Kogakusha; 1-617
- Land, L.S. (1992). Saline formation waters in sedimentary basins: connate or diagenetic? *Water-Rock Interaction (Khavaca and Maest, ed.)*. Balkema: 865-868
- Landsberger, S., Vermette, S.J., Barrie, L.A. (1990). Multielemental composition of the arctic aerosol. *J. Geophys. Res.*, 95 (04): 3509-3515
- Lundström, U., Olin, Å. (1986). Bromide concentration in Swedish precipitation, surface and ground waters. *Water Res.*, 20 (6): 751-756.
- Luong: T.V., Peters, C.J., Perry, R. (1983). Occurrence of bro-

- mide in source and treated waters. *Effluent and Water Treatment J.*, May: 192-197
- Martin, J. B. (1999). Non conservative behaviour of Br/Cl ratios during alteration of volcaniclastic sediments. *Geochim. & Cosmochim. Acta.* 63(3/4): 383-391.
- Matthess, G. (1982). *The properties of groundwater.* Wiley: 1-406
- Murphy, E.M., Ginn, T.R., Phillips: J.L. (1996). Geochemical estimates of paleorecharge in the Pasco Basin: evaluation of the chloride mass balance technique. *Water Res. Research*, 32 (9): 2853-2868
- Reimann, C., Caritat, P. de (1998) Chemical elements in the environment. Springer.
- Rittenhouse, G. (1967). Bromine in oil-field waters and its use in determining the possibilities of origin of these waters. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 51: 2430-2440
- Schilling, J.-G., Unni, C.K., Bender, M.L. (1978). Origin of chlorine and bromine in oceans. *Nature*, 273: 631-636.
- Shaw, G.E. (1991). Aerosol chemical components in Alaska air masses; 2 .- Sea salt and marine product. *J. Geophys. Research*, 96 (D12): 22.369-22.372.
- Siemann, M. F., Schramm, M. (2000). Thermodynamic modelling of the Br partition between aqueous solutions and halite. *Geochim. & Cosmochim. Acta*, 64 (10): 1681-1693.
- Sugiura, T. (1968). Bromine to chlorine ratios in igneous rocks. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41: 1133-1139.
- Veeger, A. I. (1991). *Geochemical methods for evaluating the origin and evolution of groundwater in volcanic rocks.* Ph. D. Thesis, Department of Hydrology and Water Resources. Univ. of Arizona. Tucson.
- Vengosh, A., Spivack, A.J., Artzi, Y., Ayalon, A. (1999). Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel. *Water Res. Research*, 35 (6): 1877-1894.
- Whittemore, D.O. (1988). Bromide as a tracer in ground-water studies: geochemistry and analytical determination. *Proc. Ground Water Geochem. Conf.*, Denver. National Water Well Assoc. Dublin, Ohio: 339-360.
- Wilkinson, J., Reynolds, B., Neal, C., Hill, S., Neal, M., Harrow, M. (1997). Major, minor and trace element composition of cloudwater and rainwater et Plynlion. *Hydrol. & Earth System Sciences*: 1 (3): 557-569.
- Xun, Z., Cijun, L., Xiumin, J., Quiang, D., Lihong, T. (1977). Origin of subsurface brines in the Sichuan basin. *Ground Water*, 35 (1): 53-58.
- Zhou, M.Y. Yang, S.J., Parungo, F.P., Harris, J.M. (1990). Chemistry of marine aerosols over the western Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, 95 (D2): 1779-1787.