

Propiedades físico-químicas de las aguas minerales y origen de su composición

Juan Reynerio Fagundo Castillo

Centro Nacional de Termalismo "Víctor Santamarina"

Factores que determinan la composición y evolución química de las aguas naturales y minerales

Las aguas naturales adquieren su composición química mediante un proceso complejo, donde intervienen factores de tipo químico-físico, geológico, hidrogeológico, geomorfológico, pedológico, climático, antrópico y otros (Fagundo, 1990).

Se debe esperar que la infiltración por percolación de las precipitaciones en rocas salinas, origine aguas superficiales y subsuperficiales (acuíferas) de tipo cloruradas alcalinas; en los depósitos de yeso o anhidrita, sulfatadas cálcicas; en las calizas y dolomías, bicarbonatadas cálcicas o cálcico-magnesianas; en las secuencias con abundante pirita, aguas con alto contenido de ion sulfato; en los granitos y otras rocas insolubles ácidas, aguas del tipo alcalinas o alcalino-térreas según el catión dominante, mientras que en las rocas ultrabásicas, éstas son bicarbonatadas magnesianas.

Sin embargo, en el caso de las aguas minerales, su composición por lo general no refleja las propiedades del material acuífero de la zona de alimentación, sino más bien, las características del propio acuífero confinado, de las capas confinantes y de los flujos hidrotermales.

Los principios químico-físicos están regidos por las leyes termodinámicas que controlan la disolución de los minerales, estos factores desempeñan un papel importante en la forma en que las aguas naturales adquieren su composición química. Entre estos se destacan: la solubilidad de los minerales, el contenido de gases disueltos, las condiciones del sistema (abierto o cerrado) en que la disolución tiene lugar, el pH, el potencial redox, el efecto salino o de fuerza iónica, el efecto de ion común y otros que se han discutido en este trabajo.

Los factores geológicos se relacionan con la litología (composición de los minerales de las rocas), el estado de yacencia de las secuencias estratigráficas, la tectónica, el agrietamiento, la textura y porosidad de las rocas, etc. La litología determina, por lo general, las facies hidroquímicas dominantes en una región determinada, es decir, el tipo de agua. Así por ejemplo, en los terrenos cársicos carbonatados las aguas suelen ser del tipo bicarbonatadas cálcicas. Los aspectos vinculados al agrietamiento y porosidad de las rocas influyen de manera determinante en el estado de división de las partículas, mientras más pequeña sea ésta, poseerá mayor superficie y se facilitará la disolución del mineral. Las aguas que drenan a través de rocas calcáreas, muy trituradas por los procesos tectónicos, adquieren un contenido mayor de calcita disuelta que aquéllas que drenan a través de calizas más compactas.

Los factores hidrogeológicos están relacionados con la permeabilidad del acuífero, el tipo de flujo, su velocidad, así como la zona por donde se mueve el agua. Todos estos aspectos

inciden en el tiempo de contacto entre el agua y el mineral, por ejemplo, si el flujo tiene lugar en condiciones difusas a través de las rocas, el tiempo de interacción del agua con los minerales es más lento y, por tanto, la cantidad de minerales disueltos es mayor que si las condiciones de flujo son turbulentas a través de grietas más o menos amplias.

El contenido de CO₂, la dureza y otras propiedades químico-físicas de las aguas naturales difieren de acuerdo con la forma en que se mueve el agua y la zona hidrogeológica que ocupa.

En la zona de alimentación del acuífero (visto el movimiento en sentido horizontal) o en la zona de aireación (visto en sentido vertical), el contenido de CO₂ de las aguas es relativamente elevado, puesto que en estos lugares tienen lugar los intensos procesos de descomposición bacteriana de la materia orgánica. El pH en esta zona suele no ser elevado y la dureza pequeña.

En la zona de conducción del acuífero el nivel de CO₂ suele ser menor, porque una parte del gas es consumido, como consecuencia de la interacción del agua con los minerales del medio rocoso. El agua en esta zona adquiere una mayor mineralización y un pH más elevado. Esta evolución se hace más evidente si, por ejemplo, se muestrea un perfil de pozos desde la zona de alimentación hasta la de emisión del acuífero. A medida que el agua se aleja de la zona de alimentación decrece el CO₂ y aumentan el pH, así como el contenido de calcita disuelta.

En la zona saturada, las aguas adquieren una mayor mineralización. Sin embargo, como resultado de los procesos de mezcla de aguas, éstas pueden hacerse agresivas nuevamente y continuar disolviendo minerales.

En la zona de circulación profunda, las aguas se caracterizan por presentar elevados contenidos de CaCO₃, CaSO₄ y NaCl disueltos. En ocasiones aún poseen cantidades elevadas de CO₂ y H₂S, y en los manantiales por donde emergen precipita el exceso de calcita y yeso. Además, las aguas poseen, por lo general, una temperatura más elevada y estable que las de tipo meteóricas, la circulación es más lenta y su caudal menor, el tiempo de interacción con los minerales es mayor. En estas condiciones pueden cambiar su típico patrón hidrogeoquímico.

En un trabajo desarrollado en Australia por Chebotarev (en Freeze y Cherry, 1980), en el cual fueron muestreadas más de 10 000 aguas de pozos, se llegó a la conclusión de que en la naturaleza, las aguas subterráneas tienden a evolucionar hacia la composición del agua de mar. Él observó que esta evolución química en cuanto a los aniones dominantes, sigue aproximadamente las regularidades siguientes:



Estos cambios ocurren en la medida que el agua se mueve desde zonas de grandes caudales, a través de zonas intermedias, hasta zonas donde los flujos son escasos y el agua es vieja desde el punto de vista geológico.

En las regiones montañosas de Cuba, la evolución química de las aguas sigue una tendencia similar a la observada por esos investigadores y alcanzan, por lo general, las facies ricas en SO₄²⁻

Las aguas naturales con elevados contenidos de cloruro (Cl⁻) se suelen encontrar en regiones llanas que presentan gran agrietamiento o fallas, donde los horizontes acuíferos someros se ponen en contacto con otros más profundos. También en algunos pozos artesianos, que se han

abierto a grandes profundidades durante los trabajos de prospección geológica o de búsqueda petrolífera; así como en las zonas litorales donde las aguas del acuífero cársico se mezclan con las de mar y como resultado de este proceso se incrementa la solubilidad de los minerales carbonatados (efecto de mezcla de agua y efecto salino o de fuerza iónica).

Los factores de tipo geomorfológico también influyen en la composición química de las aguas, en especial, el escarpe de los macizos, el tipo de vegetación, el grado de erosión de los terrenos y la naturaleza de las propias formas del relieve. A pesar de que las formas de adsorción (dolinas, sumideros, etc.), se pueden considerar el resultado de los procesos cársicos, una vez creadas esas formas, éstas facilitan o limitan la ulterior acción de corrosión química sobre el medio, lo cual se refleja en la composición química de las aguas.

Otros factores que también influyen sobre la composición química de las aguas naturales son los de tipo pedológicos, los cuales están asociados al tipo de suelo que yace sobre las secuencias estratigráficas. El suelo puede ser el resultado del intemperismo de la roca o tratarse de una cobertura de origen fluvial, pluvial o glacial; su espesor puede variar desde un grosor apreciable hasta llegar a ser muy escaso o ausente. De sus características y condiciones pedoclimáticas depende la actividad microbiológica asociada, así como de la producción de gases y ácidos disponibles, que luego son arrastrados por las lluvias o las nieves al fundirse, haciendo posible la disolución de los minerales que forman parte del paquete de rocas subyacentes. En el caso de un macizo desnudo, el agua de las precipitaciones puede adquirir el CO_2 directamente de la atmósfera, pero en una proporción menor que la que se produce en el suelo.

La microflora del suelo está compuesta de poblaciones de algas, actinomicetos, bacterias nitrificantes, desnitrificantes, desintegrantes de la celulosa, sulfobacterias y productoras de pigmentos, hongos y protozoos. Los factores climáticos intervienen de forma activa en la dinámica de la meteorización mecánica y química de los macizos, al permitir en el primer caso la fragmentación, traslado y acarreo de los minerales lejos del lugar de origen, así como facilitar en el segundo caso, la disolución de los minerales de las rocas. Mientras más intensa sea la acción mecánica, más facilitar al agua su acción corrosiva.

Los elementos del clima más determinantes en el modo en que las aguas adquieren su composición química son: la temperatura, humedad relativa, intensidad y duración de las precipitaciones, intensidad y duración de las radiaciones, velocidad del aire, entre otros.

Por último, se debe destacar el papel que desempeña el factor antrópico en la composición química de las aguas.

Patrones hidrogeoquímicos y control de la composición química de las aguas naturales

A pesar de que las aguas naturales adquieren su composición química mediante un proceso complejo como el que se acaba de analizar en el epígrafe anterior, donde intervienen diferentes factores, en un sitio determinado o área con cierta homogeneidad, muchos de éstos se hacen constantes y en esas condiciones, la composición química absoluta del agua varía dentro de cierto rango como consecuencia del régimen de lluvia: en los períodos lluviosos la mineralización es más pequeña que en los períodos secos. Sin embargo, la composición química relativa varía poco, especialmente en el caso de las aguas minerales, las cuales en todo momento mantienen su tipo hidroquímico y poseen por, lo general, un mismo patrón

hidrogeoquímico (Fagundo, 1998). Las aguas subterráneas menos profundas pueden tener una mayor variación, por tanto su composición puede expresarse mediante varios patrones, mientras que las más profundas, especialmente las de tipo hidrotermal, suelen presentar un solo patrón, excepto en algunos casos en que estas fuentes son explotadas por encima de lo permisible (Yusa, 1955).

Reconocimiento de patrones hidrogeoquímicos.

Los métodos de reconocimiento de patrones constituyen una herramienta prometedora para el análisis de los tipos de aguas presentes en un sistema natural, sus posibles cambios y sus orígenes. Entre estos métodos, el propuesto por Fagundo (1998) ha mostrado gran utilidad para la interpretación de los procesos geoquímicos que tienen lugar en el medio acuático y para el control de la calidad de las aguas.

Mediante estos métodos, se seleccionan como patrones aquellas aguas teóricas, cuya composición (concentración de los componentes mayoritarios), al expresarse en tantos por diez de meq/L, para aniones y cationes por separado, da lugar a una combinación de números enteros ente 1 y 8. Según esta notación, cada patrón se expresa mediante un juego de seis números enteros (tres para los aniones y tres para los cationes), ordenados según la secuencia: $\text{Na}^+ + \text{K}^+ : \text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- : \text{HCO}_3^- : \text{SO}_4^{2-}$.

Las aguas naturales se clasifican según su composición nombrándose sólo los componentes que sobrepasen el 20 por ciento (tanto por diez ≥ 2) y en orden decreciente de concentración, nombrando primero los aniones y luego los cationes, por ejemplo:

<u>Patrón</u>	<u>Tipo de agua</u>	<u>Representación</u>
181 – 181	bicarbonatada cálcica	$\text{HCO}_3^- - \text{Ca}$
631 – 532	clorurada bicarbonatada sulfatada sódica cálcica	$\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} - \text{Na} > \text{Ca}$

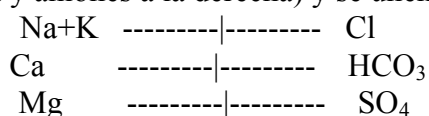
La clasificación del tipo de agua se hace siguiendo el método de Kurlov (Fagundo, 1996), el cual considera en la denominación del tipo de agua aquellos componentes con una concentración superior al 20 %.

Como puede verse en la tabla 1.5.1 diferentes patrones pueden corresponder a un mismo tipo de agua, existiendo $15 \times 15 = 225$ tipos de aguas y $27 \times 27 = 729$ patrones en total.

Tabla. 1 Tipos de agua y patrones hidrogeniónicos.

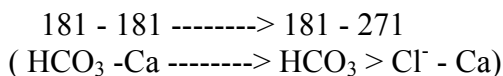
No	Anión	Catión	Combinaciones numéricas
1	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	181
2	Cl ⁻	Mg ²⁺	811
3	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	118
4	HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻	Ca ²⁺ > Na ⁺	271 361 541
5	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺ > Mg ²⁺	172 163 154
6	Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻	Na ⁺ > Ca ²⁺	721 631 541
7	Cl ⁻ > SO ₄ ²⁻	Na ⁺ > Mg ²⁺	712 613 514
8	SO ₄ ²⁻ > HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺ > Ca ²⁺	127 136 145
9	SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻	Mg ²⁺ > Na ⁺	217 316 415
10	HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻ > SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺ > Na ⁺ > Mg ²⁺	352
11	HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻	Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > Na ⁺	253
12	Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻ > SO ₄ ²⁻	Na ⁺ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺	532
13	Cl ⁻ > SO ₄ ²⁻ > HCO ₃ ⁻	Na ⁺ > Mg ²⁺ > Ca ²⁺	523
14	SO ₄ ²⁻ > HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻	Mg ²⁺ > Ca ²⁺ > Na ⁺	235
15	SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺ > Na ⁺ > Ca ²⁺	325

La representación gráfica de estos patrones se realiza mediante diagramas de Stiff (1951) el cual consiste en tres ejes de coordenadas paralelos, con origen en el centro y divididos en diez unidades. Sobre estos ejes se sitúan los seis puntos correspondientes a la concentración de cada ion (cationes a la izquierda y aniones a la derecha) y se unen los puntos mediante rectas.

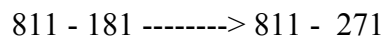


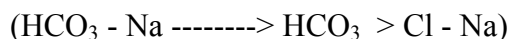
Del análisis de estos patrones, se puede establecer relaciones entre aguas de diferentes muestras y además se pueden inferir cualitativamente los procesos geoquímicos que pueden estar presentes. A continuación se señalarán algunos ejemplos.

1. En la reconcentración de Cl⁻ por evapotranspiración o efecto termal, la evolución pudiera ser del tipo:

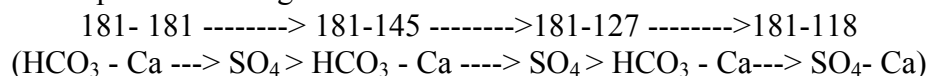


2. Disolución de aluminosilicatos (reacción favorecida por las altas temperaturas) y reconcentración de Cl⁻ por el mecanismo anterior:



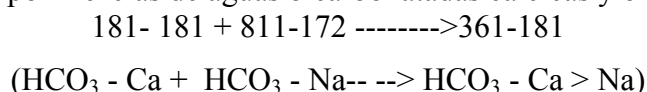


3. Oxidación de piritas en un agua bicarbonatada cálcica.



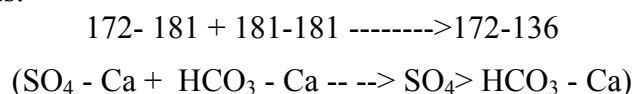
4. Formación de aguas $HCO_3 - Ca > Na$ por procesos de mezcla:

Los patrones 361-181 y 361-127, correspondientes a aguas bicarbonatadas cálcicas sódicas pueden ser originadas por mezclas de aguas bicarbonatadas cálcicas y bicarbonatadas sódicas:



5. Formación de aguas $SO_4 > HCO_3 - Ca$ por procesos de mezcla:

Los patrones 172-136, 172-127 y 172-136, característicos de aguas sulfatadas bicarbonatadas sódicas, pueden originarse a partir de una mezcla de aguas sulfatadas cálcicas y bicarbonatadas cálcicas:



El uso de relaciones matemáticas entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica de las aguas naturales, se ha propuesto sobre la base de un modelo de adquisición de la composición química, similar al que ocurre en un reactor de laboratorio donde se hace pasar una corriente de CO_2 a un agua y se coloca un mineral carbonatado (Fagundo, 1985, 1990a; Fagundo y Pajón, 1987; Fagundo, 1996).

En este proceso cinético, la velocidad de disolución del mineral depende de su composición en la roca (litología). La concentración de los principales iones que resultan de este proceso se incrementa en el tiempo y sigue una función exponencial. Una función matemática similar presenta la conductividad eléctrica.

Si se grafica la relación entre la concentración de cada ion y la conductividad eléctrica se obtiene una línea recta que pasa por el origen de coordenadas, cuya pendiente depende de la litología (Fagundo, 1990 b). Por ejemplo, en el caso de una caliza pura constituida prácticamente por mineral calcita, la pendiente correspondiente a los iones HCO_3^- y Ca^{2+} son similares entre sí y sus magnitudes son mucho mayores que las del ion Mg^{2+} . En una dolomía constituida por cantidades más o menos similares de calcita y dolomita, la pendiente correspondiente al ion HCO_3^- es del mismo orden que en el caso anterior, sin embargo, las pendientes correspondientes a los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} son en este caso similares entre sí y mucho menor que la del HCO_3^- .

Si se determinan las concentraciones iónicas al multiplicar las conductividades eléctricas, en cada momento en que se hizo el experimento, por las correspondientes relaciones matemáticas obtenidas, se encuentra que no existen grandes diferencias entre la composición química real y la obtenida por estos modelos matemáticos.

Basado en estos principios se elaboró un sistema automatizado (Alvarez et al, 1990) capaz de determinar en forma rápida los modelos de correlación matemática entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica, con el objetivo del ulterior control de la composición

química de las aguas mediante mediciones en el campo con conductímetros portátiles. En general, cuando uno de los factores es dominante en el modo de adquisición de la composición química de las aguas, las relaciones entre las concentraciones iónicas y la conductividad eléctrica son de tipo lineal. Si más de un factor posee un peso semejante en este proceso, las ecuaciones de segundo grado ajustan mejor. En este último caso se observa, por lo general, más de un patrón hidrogeoquímico.

En el caso de aguas subterráneas que se encuentran estratificadas como resultado de mezcla con el mar o con otro horizonte acuífero, como sucede en los acuíferos carbonatados litorales y en aguas de mezcla en general, la evolución ocurre según una serie de patrones hidrogeoquímicos en los que se va incrementando, de manera progresiva, el contenido de los iones Cl^- , Na^+ y K^+ y en menor medida Mg^{2+} y SO_4^{2-} , así como decreciendo el de los iones HCO_3^- y Ca^{2+} . La actividad del hombre, especialmente la sobreexplotación de los acuíferos para el abasto o el regadío altera los patrones hidrogeoquímicos naturales.

Para controlar la composición química de estas aguas mediante mediciones de conductividad eléctrica y el empleo de ecuaciones de correlación matemática, es necesario procesar los datos por tipos de patrones hidrogeoquímicos, sobre la base de los cambios en sus relaciones iónicas, para lo cual dan buenos resultados los denominados métodos de reconocimiento de patrones. Estos métodos son especialmente útiles para la comparación y control de la composición química de las aguas minerales, ya que las mismas se caracterizan por presentar un sólo patrón hidrogeoquímico. Si en el procesamiento de los datos hidroquímicos de una fuente de posible origen termal se obtiene más de un patrón, se puede sospechar en un proceso de mezcla y desechar la hipótesis de que el agua es mineral.

Variación espacial y temporal de la composición química de las aguas naturales

Los cambios temporales en la composición química de las aguas naturales se han clasificado en función de la escala de tiempo como: cambios seculares (producidos en el orden del tiempo geológico) y cambios a corto plazo (Paces, 1980). A cada una de estas categorías le corresponden a su vez, cambios de tipo periódico, abrupto y sistemático.

Los cambios seculares se refieren a la evolución del agua oceánica en el orden del tiempo geológico. Como ejemplo de este tipo de cambio se puede considerar la variación de la relación iónica $r \text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, experimentada en los sedimentos carbonatados durante los últimos 2 000 millones de años.

En realidad los cambios de la composición química de las aguas a corto plazo son más estudiados, por su posible medición.

Los cambios periódicos se observan a menudo como respuesta a la radiación solar y pueden ser de tipo diurno o estacional, como ejemplo del primer caso se puede considerar las variaciones que se producen en el intervalo de 24 h en las magnitudes del contenido de CO_2 , las concentraciones de los iones HCO_3^- y Ca^{2+} . Estos cambios son inducidos por los organismos fotosintéticos cuya respiración durante la noche incrementan el CO_2 , mientras que por el día esta actividad disminuye y causa una variación en el equilibrio de los carbonatos.

Los cambios estacionales de la composición de un agua están determinados por las variaciones en la temperatura y el régimen de precipitación en las diferentes estaciones del año. En Cuba

se distinguen en la práctica dos períodos: el seco, que se extiende desde noviembre a abril y el lluvioso, de mayo a octubre.

Los cambios abruptos en la composición química de las aguas naturales son causados, por lo general, por la transición de un agua de un medio ambiente a otro, cuyas propiedades químico-físicas y biológicas son muy diferentes.

Por último, los cambios sistemáticos son de tipo continuo y no periódico, que se manifiestan en la variación de la masa disuelta desde un estado inicial hasta otro final.

La composición química espacial de las aguas en una región determinada, sólo da una información parcial del funcionamiento de ese medio. La variación a lo largo de uno o más años hidrológicos, así como durante los períodos de intensas lluvias, ofrece mucho más información. Las determinaciones conjuntas a lo largo del tiempo de la composición química de las aguas y el caudal en los manantiales y pozos, así como el registro simultáneo de los elementos del clima, ofrecen la oportunidad de correlacionar las respuestas hídrica y química en relación con las precipitaciones, lo cual permite conocer cómo está organizado interiormente el sistema rocoso, y brinda la posibilidad de discernir acerca de su carácter minero medicinal o no

La variación estacional de la dureza, la mineralización y la conductividad se ha utilizado por muchos investigadores para interpretar la forma en que se mueven las aguas en el medio. Shuster y White (1971) propusieron el empleo del coeficiente de variación de la dureza en lugar de la dureza misma, como un índice para determinar si las aguas se mueven en forma difusa o a través de conductos. Las aguas que discurren por fisuras y conductos abiertos poseen un mayor coeficiente de variación (por encima del 5 %), puesto que en esas condiciones se produce un mayor efecto del clima en la fluctuación de la dureza.

Como las aguas minerales se caracterizan por presentar una composición química estable, el coeficiente de variación de la mineralización o la conductividad puede ser un valioso indicador para evaluar el grado de fluctuación de su composición como consecuencia de los cambios en el régimen de precipitación y las condiciones de alimentación y estructuración del sistema. Aunque no se ha determinado la magnitud de este tipo de estadígrafo (coeficiente de variación) para discernir entre un agua mineral y otra no mineral, este valor siempre será inferior al 5 %.

En Cuba, como se ha señalado anteriormente, además del coeficiente de variación de la dureza se ha empleado la temperatura y la conductividad eléctrica, para distinguir la forma en que tiene lugar el escurrimiento del agua a través de los macizos carbonatados (Fagundo et al, 1981; 1986). Estos estadígrafos han sido incluidos también en el sistema informático SACAN (Tillán et al, 1996) para establecer cuándo un agua cumple lo establecido en las normas de agua mineral. Se puede tomar como criterio que los coeficientes de variación de la mineralización, de la conductividad eléctrica y de los contenidos de los iones mayoritarios (mayor de un 20 % de meq/l) no deban exceder el 5 %.

Otro criterio para la caracterización del tipo de agua ha sido establecido por Bakalowicz (1979). El mismo utiliza como criterio la frecuencia de distribución de la conductividad eléctrica, la cual puede ser de tipo unimodal en aquellos acuíferos cuyas aguas se mueven a través de flujos difusos, o plurimodal, cuando las aguas se mueven a través de conductos o sistemas mixtos. Este método ha sido empleado por Fagundo et al (1997) para distinguir aguas

superficiales o subsuperficiales de aquellas que proceden del drenaje profundo en la Sierra del Rosario.

Principios químico físicos

Disolución congruente e incongruente de los minerales

Cuando los productos de una reacción de disolución son todas especies iónicas, se dice que la disolución es congruente. Cuando por el contrario, la disolución de un mineral da lugar a especies iónicas y moléculas no solubles, se dice que la disolución es incongruente. Este último es el caso de muchos aluminosilicatos. En presencia de CO₂ y elevadas temperaturas el agua disuelve este tipo de mineral y libera sodio, bicarbonato y ácido silícico en el seno de la solución, mientras deposita el mineral arcilloso caolinita. Este proceso ocurre corrientemente como resultado del intemperismo de las rocas graníticas.

En el proceso de disolución de los carbonatos se suelen producir disoluciones incongruentes cuando están presentes calcita y dolomita o calcita (Picknett, 1972; Wigley, 1973a) y yeso (Wigley, 1973b). Las aguas en estos casos pueden disolver secuencial o sucesivamente estos minerales.

Donde coexistan calcita y dolomita a bajas temperaturas, cuando el agua se encuentre saturada respecto a la dolomita, será sobresaturada respecto a la calcita, precipitando este último mineral a medida que se disuelve el primero; en este caso el agua disuelve incongruentemente a la dolomita. Si por el contrario, este proceso ocurre a una temperatura superior a 10 °C, se producirá la disolución de la dolomita en forma incongruente.

Si el proceso de disolución de ambos minerales tiene lugar secuencialmente, entonces puede ocurrir la disolución incongruente, con independencia de la temperatura del agua.

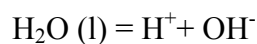
El pH del agua

Un agua pura disuelve con facilidad sólo aquellos minerales solubles como los de tipo salino o los sulfatos. En la mayoría de los casos, sin embargo, la solubilidad de un mineral se incrementa considerablemente en presencia de ácidos; por ejemplo, en un litro de agua a 25 °C, sólo se disuelven 12 mg de calcita. En presencia de un ácido fuerte, sin embargo, la solubilidad aumenta de 25 000 a 30 000 veces.

La medida del grado de acidez del agua es el pH, el cual se define como el logaritmo inverso de la actividad del ion hidrógeno o hidronio (H⁺ o H₃O⁺), que resulta de la ionización de un ácido cualquiera; se expresa en moles por litro, aunque al medirse en equipos electrónicos con electrodos de referencia, la acidez se expresa en unidades de pH, por lo general entre 0 y 14, esta se calcula de la manera siguiente:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$$

Aunque el agua pura está constituida fundamentalmente por moléculas de H₂O, una pequeña porción de la misma se compone de H⁺ y OH⁻. Esta proporción está controlada por la reacción de disolución:



la cual para una temperatura dada se encuentra en equilibrio dinámico.

En el agua pura $(H^+) = (OH^-) = 10^{-7}$, por lo que teóricamente su pH debe ser 7. En la realidad, a causa de que ésta se encuentra en contacto con la atmósfera, es capaz de disolver CO_2 y adquirir un pH inferior a ese valor.

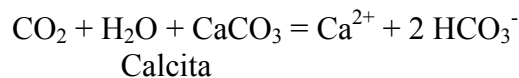
El valor del pH de muchas aguas naturales que interactúan con los minerales varía en un estrecho intervalo, por lo general entre 6 y 9, lo cual entre otras causas se debe a la gran distribución de las rocas carbonatadas y al carácter ácido-básico de las mismas, a través del sistema de equilibrios químicos que se establecen entre CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} .

Algunos manantiales calientes de origen volcánico poseen una elevada acidez, por la presencia de ácido clorhídrico (HCl) y dióxido de sílice (SO_2). Ácidos libres también pueden pasar al agua como resultado del vertimiento de aguas residuales.

El agua de las precipitaciones al pasar por la zona del suelo, donde es abundante el CO_2 , adquiere un pH relativamente bajo, del orden de 4,5. Luego por interacción con las rocas carbonatadas éste tiende a elevarse hasta cerca de 7. Cuando esta interacción se produce durante un tiempo prolongado el agua incrementa su contenido de iones HCO_3^- y adquiere, además, iones CO_3^{2-} . En esas condiciones el pH puede alcanzar un valor cercano a 8,4. Por lo general, en los arroyos y ríos de las regiones húmedas no cársicas el pH varía entre 5 y 6,5; mientras que en las regiones cársicas húmedas este valor suele estar comprendido entre 7 y 8. Las aguas marinas tienden a poseer un pH cercano a 8. Las aguas minerales pueden poseer valores de pH ácidos, neutros o básicos de acuerdo a las características hidrogeológicas presentes.

Equilibrio de los carbonatos

La disolución de los minerales constitutivos de las rocas carbonatadas comprende una serie de procesos físicos y químicos donde intervienen estados gaseosos, líquidos y sólidos a través de interfases aire-agua-roca y un sistema de equilibrios químicos. Para el caso de la calcita, éstos se pueden resumir de la manera siguiente:



Lo más común en la naturaleza es que este proceso ocurra en presencia de otros minerales, principalmente dolomita, yeso y halita.

Sistemas abierto y cerrado respecto al CO_2

Si en el proceso de disolución de los minerales carbonatados por las aguas naturales existe un suministro abundante de CO_2 , que puede considerarse constante durante la reacción, éste procede rápidamente hasta la saturación. En este caso la reacción tiene lugar en condiciones de sistema abierto respecto al CO_2 . Si por el contrario, la disolución de los carbonatos por las aguas naturales se produce en virtud del suministro inicial de CO_2 , que luego no se repone en el transcurso de la reacción, ésta se produce en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2 .

En la naturaleza tienden a primar, tanto las condiciones de disolución de los carbonatos en sistema abierto como cerrado, o más bien de tipo intermedio entre sistema abierto y cerrado.

Como ejemplos de disolución de carbonatos en la naturaleza, los cuales tienden a semejar las condiciones de sistema abierto se pueden citar:

1. Cuando el agua procedente de las precipitaciones se infiltra lentamente en un suelo de origen carbonatado con buen drenaje y abundantes oquedades aireadas, adquiere un elevado contenido de CO_2 y la difusión del gas en el agua se produce como si el suministro del mismo fuera constante. Si en esas condiciones el agua interactúa con rocas carbonatadas subyacentes, evoluciona adquiriendo un elevado contenido de Ca^{2+} , Mg^{2+} y HCO_3^- . En esas condiciones el pH se va incrementando a medida que avanza la disolución de los carbonatos hasta alcanzar un valor cercano a 8.
2. La disolución en lagos, presas y estanques, donde el CO_2 se toma directamente de la atmósfera y se utiliza por las aguas para disolver las paredes rocosas.

Como ejemplos de disolución de carbonatos en la naturaleza, los cuales tienden a producirse en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2 se pueden considerar los siguientes:

1. La disolución de las calizas en la zona de circulación profunda. A esta región pueden llegar las aguas subterráneas, con un contenido aún elevado de CO_2 . En esas condiciones, las aguas continúan disolviendo los carbonatos y otras rocas solubles sin el aporte de nuevos suministros de gas.
2. Cuando un agua procedente de las precipitaciones se pone en contacto con un determinado contenido de CO_2 en la zona del suelo, luego se infiltra a través de una cobertura de tipo fluvial y, por último alcanza las secuencias carbonatadas. El agua en esas condiciones disuelve la roca y consume el CO_2 que originalmente adquirió en la zona del suelo, sin recibir apenas aportes nuevos de este gas.

Efecto de ion común y efecto salino

Cuando un agua natural pasa por un terreno donde existen minerales con iones comunes a los que ésta lleva disuelto en su seno, disminuye su capacidad para disolver esos minerales.

Si se compara la solubilidad de los minerales en agua pura con la de un agua que contiene iones no comunes al proceso de disolución de ese mineral, se demuestra que la salinidad incrementa la solubilidad del mismo. Esto se debe a que, como consecuencia del incremento de la concentración, aumenta la fuerza iónica y se produce una disminución del coeficiente de actividad. Este fenómeno se denomina efecto salino o de fuerza iónica.

Potencial de oxidación-reducción

Muchas reacciones químicas que tienen lugar en el medio acuático y en especial en el sistema de las aguas subterráneas, implica transferencia de electrones entre constituyentes disueltos, gases o sólidos. Como resultados de estas transferencias se producen cambios en los estados de oxidación-reducción de los reaccionantes y los productos.

Los elementos de valencia múltiples son susceptibles de intervenir en las reacciones de oxidación-reducción, mediante las cuales una molécula se reduce (oxidante) al tomar los electrones que le cede la otra (reductora), la cual se oxida. La reacción también es capaz de proceder en dirección contraria, de modo que este proceso se puede representar mediante la ecuación de equilibrio siguiente:

Oxidante + n e (número de electrones) = Reductor

La fortaleza de una reacción de oxidación-reducción se mide por el potencial redox (Eh).

El potencial de oxidación-reducción se mide en voltios, a través de milivoltímetros de campo es posible obtener este valor en las aguas naturales.

Aunque las soluciones acuosas no contienen electrones libres, también es conveniente expresar el proceso de oxidación-reducción mediante un par redox, como si estas reacciones se produjeran por separado. Además, se suele utilizar la magnitud pE para describir la actividad relativa de los electrones. Por definición:

$$pE = - \log (e)$$

El pE es una magnitud adimensional análoga a la expresión pH, utilizada para describir la actividad del protón o ion hidrógeno. El pE de una solución mide su tendencia oxidante o reductora.

Intercambio iónico y adsorción

Los materiales geológicos porosos están compuestos de un porcentaje apreciable de partículas de tamaño coloidal que tienen la capacidad de intercambiar iones adsorbidos en su superficie.

Como resultado del proceso de intemperismo de las rocas por los agentes exógenos se originan los suelos, constituidos por minerales de tipo arcilloso. Estos minerales se subdividen en cinco grupos: caolinita, montmorillonita, illita, clorita y vermiculita; los cuales se caracterizan por presentar tamaños de partículas del orden de los coloides, que originan procesos de intercambio iónico entre las arcillas de la zona del suelo y las aguas que discurren a través de las mismas.

Bibliografía

Alvarez E., I. Vinardell, J.R. Fagundo y otros. "Evolución química y relaciones empíricas en aguas naturales". II- Sistema automatizado para el monitoreo de la aguas, Voluntad Hidráulica, 83: 15-25, 1990.

Bakalowicz M. "Contribution de la Geochimie des eaux a la connaissance e l'aquifere karstique et de la karstification", These D. Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, pp. 269, 1979.

Fagundo J.R., J.J. Valdés , J.M. Pajón y J.J. Rodríguez. "Comportamiento químico-físico de las aguas de la cuenca del río Cuyaguaje", Ingeniería Hidráulica, 2 (3): 251-274, 1981.

Fagundo. J.R. "Caracterización de acuíferos mediante relaciones entre contenidos iónicos y parámetros químico-físicos", Revista CENIC Ciencias Químicas, 16 (2): 321-236, 1985.

Fagundo J.R., J.J. Valdés, J.J. Rodríguez y otros. "Estudio preliminar sobre el proceso de denudación cársica en el polígono cubano-polaco del Pan de Guajaibón", Voluntad Hidráulica, 70/71: 11-15, 1986.

Fagundo J.R. y J.J. Pajón. "Contribución al estudio de las relaciones lineales entre contenidos iónicos y parámetros químico-físicos. Efecto de la litología", Ingeniería Hidráulica, 6 (1): 12-29, 1987.

Fagundo J.R. "Evolución química y relaciones empíricas en aguas naturales. Efecto de los factores geológicos, hidrogeológicos y ambientales", Hidrogeología, 5: 33-46, 1990a.

Fagundo J.R. "Evolución química y relaciones empíricas en aguas naturales. 1- Estudio mediante simulación química del efecto de la litología", *Voluntad Hidráulica*, 82: 28-37, 1990b.

Fagundo, J. R. (1996). "Química del agua kárstica en": *Hidroquímica del Karst*. Ed. OSUNA, Universidad de Granada (España), 13-212.

Fagundo J.R., J.E. Rodríguez, V. Ferrera y P. González. "Geoquímica de acuíferos cársicos de la Sierra del Rosario, Pinar del Río, Cuba". En: *Investigaciones Hidrogeológicas en Cuba*. Ed. D.M. Arellano, M.A. Gómez-Martín e I. Antigüedad,. Ed. Univ. del País Vasco, 135-149, 1997.

Fagundo, J.R. (1998), "Patrones hidrogeoquímicos y relaciones matemáticas en aguas naturales". *Ingeniería Hidráulica*. La Habana (Cuba). Vol XIX (2): 62-79.

Freeze R.A. and J.A. Cherry. *Groundwater*. Ed. Prentice-Hall, Englewood, Cliffs, Nueva York, pp. 604, 1980.

Paces T.: "Kinetics of water systems", *Geological Survey of Praga*, pp. 85-108, 1980.

Picknett R.G. "The pH of calcite solutions with and without magnesium present, and the implications with regards to rejuvenated aggressiveness", *Trans. Cave. Res. Group G. Brit.* 14: 141-149, 1972.

Shuster E.T. and W.B. White. "Seasonal fluctuation in chemistry of limestone spring: a possible mean for characterising carbonate aquifers", *J. Hydrology*, 14: 93-128, 1971.

Stiff, H.H. (1951), "The interpretation of chemical water analysis by means of patterns". *Jour. Petroleum Technology (USA)*, 3 (10): 15-17.

Tillán G., I. Vinardell, J.R. Fagundo, V. Ferrera, P. González y L. Sánchez. "SACAN: sistema automatizado para la caracterización de aguas naturales". En: *Contribución a la Hidrogeología y el Medio Ambiente*. Ed. J.R. Fagundo, D. Pérez Franco, J.M. García, A. Alvarez Nodarse, I. Morell, 113-121, 1996.

Wigley T.M.L. "The incongruent solution of dolomite, *Geochim. Cosmochim.*". *Acta*, 73: 1 397-1 402, 1973 a.

Wigley T.M.L. "Chemical evolution of the system calcite-gypsum-water", *Can. J. Earth Sci.*, 10 (2): 306-315, 1973 b.

Yusa, Y. (1955). "Changes in the hydrothermal system of Beppu (Japan) due to exploitation". *Publicaciones News Actualités No. 4*, International Society of Hydrothermal Technics. Bad Driburg (Alemania), 22-24.