

ORIGEN Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS AGUAS MINERALES SULFURADAS DE CUBA. SU RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE GEOLOGICO

J. R. Fagundo, P. González, B. Peña, J. Fagundo-Sierra, M. Suárez, C. Melián.

Centro Nacional de Termalismo “Víctor Santamarina” (CENTERVISA).

E-mail: reynerio@infomed.sld.cu

RESUMEN

Se estudia el origen de la formación y las características químico - físicas de las aguas minerales sulfuradas, correspondientes a 24 yacimientos y manifestaciones distribuidos en 8 regiones naturales de Cuba. Las facies hidroquímicas presentes son numerosas: bicarbonatadas, cloruradas, sulfatadas, cálcicas, sódicas, magnésicas y mixtas. En el trabajo se clasifican las aguas minerales desde el punto de vista hidroquímico.

La composición química de las aguas minerales sulfuradas de Cuba está controlada por las condiciones estructurales (fallas y mantos de sobrecorrimientos) y litológicas, representadas estas últimas por depósitos carbonatados, carbonatados terrígenos, esquistos, areniscas y rocas efusivas e intrusivas metamorizadas de edades comprendidas entre el Jurásico inferior y el Paleógeno. También influye en el modo en que algunas aguas minerales adquieren su composición, el desarrollo de la carsificación en los macizos carbonatados

Mediante relaciones de Eh – pH, determinadas a partir de ecuaciones termodinámicas correspondientes a los sistemas de equilibrios $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{HS}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{FeS}_2$ y $\text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{S}$ a 25, 30 y 40 °C, se definen las zonas de estabilidad de cada especie sulfurada y la ubicación de los datos en las mismas.

Palabras claves: aguas minerales, aguas minerales sulfuradas, hidrogeoquímica.

ABSTRACT

The origin and chemico–physical characteristics of the sulfide mineral waters, corresponding to 24 beds and local manifestations distributed through 8 Cuban natural regions is studied. The occurring hydrochemical facies are: calcic, magnesian, sodic and mixing hydrocarbonate, chloride and sulfate waters. The mineral waters are classified from the hydrochemical point of view.

The chemical composition of the Cuban sulfide mineral waters is controlled by the structural (bedding planes, joints and faults) and lithological conditions represented by limestones, carbonate terrigen deposits, schists and effusive metamorphic rocks from lower Jurassic to Paleogene. The karstification of the massive also contribute to the chemical composition acquisition mode.

By means of the Eh – pH relationships determined from the $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{HS}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{FeS}_2$ and $\text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{S}$ to 25, 30 y 40 °C equilibrium systems, the different stability zones are defined and the hydrochemical data is settled.

Key words: mineral waters, sulphide mineral waters, hydrogeochemistry.

INTRODUCCION

Las aguas minerales sulfuradas se caracterizan por contener más de 1 mg/l de azufre en forma de H_2S , HS^- , polisulfuro, tiosulfato, etc. (San Martín y Armijo-Castro, 1994). Además de las acciones terapéuticas y farmacológicas relacionadas con los compuestos sulfurados, dichas aguas suelen estar acompañadas de otros iones, tales como SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , así como componentes minoritarios: Rn, As, Fe, Cu, Co, Si, F, etc., los cuales le confieren otras propiedades beneficiosas en las curas balnearias. Estas aguas constituyen uno de los recursos más importantes en las curas balnelógicas, por el hecho de que su acción terapéutica abarca un amplio espectro y pueden ser administradas por todas las vías: oral, tópica e inhalatoria.

En Cuba, las aguas minerales sulfuradas están muy distribuidas en todo el territorio, especialmente en la región centro occidental. Su formación está relacionada fundamentalmente con los procesos de oxidación – reducción de las piritas y en menor proporción con la disolución de yeso o anhidrita, a diferencia de lo que ocurre en otros países donde la fuente de los sulfuros y de los sulfatos de las aguas minerales procede de estos últimos minerales. En todos los casos tienen un origen meteórico y las emergencias están asociadas a dislocaciones tectónicas locales.

En el presente trabajo se estudia el origen de las aguas mineromedicinales de tipo sulfuradas de nuestro país, su composición, su clasificación desde el punto de vista hidroquímico y su relación con las litologías que alimentan y almacenan dichas aguas. Además, se determinan relaciones matemáticas entre el potencial de oxidación-reducción y el contenido de H_2S .

MATERIALES Y MÉTODOS

Con el objetivo de establecer, la ubicación de los yacimientos de aguas minero - medicinales sulfuradas estudiadas, en el marco de las regiones naturales se utilizó como referencia las Unidades de los Paisajes del territorio de Cuba (Mateo y Acevedo, en: Nuevo Atlas Nacional de Cuba, 1988; Gutiérrez y Glean, 1999).

Se realizaron en el campo mediciones de temperatura, pH, potencial redox mediante pHmetro y medidor de temperatura y potencial redox (Eh) modelo HI-8424, marca HANNA. Los contenidos de H_2S fueron también determinados “in situ” mediante las técnicas analíticas estándar, al igual que los contenidos de los principales constituyentes de las aguas (APHA, AWWA, WPCF, 1989). Los correspondientes datos aparecen en los trabajos publicados al respecto por el colectivo de trabajo (González et al, 2000, Llerena, 2001). Otros datos hidroquímicos fueron tomados a partir de la información de archivo (informes de exploraciones orientativas y detalladas efectuadas por las Empresas de Geología del MINBAS y otras instituciones). La calidad de los mismos fue chequeada mediante balance de aniones y cationes y en ocasiones, por comparación entre la conductividad eléctrica real y teórica.

Para la clasificación de las aguas se utilizó el método hidroquímico de Kurlov. Los patrones hidrogeoquímicos fueron determinados mediante modelos de reconocimiento de patrones (Fagundo, 1996) implementados en un software específico (Fagundo-Sierra, 2000; Fagundo-Sierra et al, 2001).

Las ecuaciones termodinámicas correspondientes a los diagramas de estabilidad Eh – pH fueron deducidas a partir de las energías libres de Gibbs y las relaciones formuladas por Drever (1982).

REGIONALIZACION DE LAS AGUAS MINERALES SULFURADAS DE CUBA

Teniendo en cuenta que en nuestro país están ampliamente representadas las aguas minerales sulfuradas, se hizo la distribución de los yacimientos y manifestaciones atendiendo al criterio basado en las regiones naturales (Unidades de Paisajes), tal como se aprecia en la tabla 1. Este tipo de distribución es

útil con fines de planificación y de explotación del recurso, permitiendo además relacionar las características del mismo con las propiedades geológicas e hidrogeológicas del territorio. Como puede apreciarse, las 49 fuentes seleccionadas se encuentran ubicadas en 24 yacimientos y se distribuyen en 8 regiones naturales.

Región Llanura Norte de Pinar del Río

Constituye una estrecha franja litoral al norte del Distrito Pinar del Río, cuyo ancho promedio es de 5 km. La misma ocupa un área aproximada de 1 683 km². La estructura geológica es muy compleja, está representada por depósitos terrígeno-carbonatado y carbonatado – terrígenos de la Fm. Esperanza de edad Jurásico superior Cretácico inferior, constituidos por areniscas, calizas silicíticas, brechas, conglomerados, tufitas, tobas, lavas andesitas y basaltos (Gutiérrez y Glean, 1999). En esta región se encuentra ubicado el yacimiento de aguas mineromedicinales sulfuradas conocido por Zequeira (Dirección Provincial de Planificación y Empresa Geólogo Minera del MINBAS, 1998).

Región Montaña de la Sierra de los Organos

Esta región paisajística se encuentra ubicada en el sector centro-oriental de la provincia de Pinar del Río (Tab. 1), ocupa un área de 2 925 km². Desde el punto de vista geológico, la región constituye un área muy complicada en cuanto a su litología y estilo tectónico. Se caracteriza por un intenso escamamiento y los horizontes inferiores son ocupados por rocas de la Formación San Cayetano, las cuales constituyen un complejo terrígeno fuertemente deformado, constituido por areniscas cuarcíferas, limolitas, pizarras, cuarcitas y algunos paquetes de calizas. Sobre este complejo terrígeno se depositaron grandes espesores de calizas de las formaciones Jagua, Guasasa y Artemisa. El complejo terrígeno es de edad Jurásico inferior-superior y el complejo carbonatado de edad Jurásico superior hasta el Paleoceno (Peláez et al, 1991). En esta región se localizan los yacimientos de aguas minerales sulfuradas San Vicente y Cueva Portales.

Región de las Montañas de la Sierra del Rosario

Esta región se encuentra ubicada en el sector centro-oriental de la provincia de Pinar del Río (Tab. 1). Su geología se caracteriza por una complejidad litológica y estructural, como consecuencia del desplazamiento y transporte tectónico de rocas ocurrido durante el Eoceno Medio. Los sedimentos carbonatados acuíferos de la Fm. Artemisa (Jurásico superior Cretácico inferior) se encuentran intercalados con sedimentos impermeables de tipo efusivo sedimentario, ultrabásico y esquistos arenosos pizarrosos de la Fm. San Cayetano (Jurásico Superior). Esta disposición estructural condiciona la formación de un relieve cársico (cokpitkarst), diferente a la de la Sierra de los Organos, donde es más típica la morfología de mogotes (karren karst).

Desde el punto de vista hidrogeológico, en la región se pueden distinguir varios sistemas de acuíferos (Rodríguez et al, 1989; Fagundo et al, 1993): a) Complejo acuífero de las rocas efusivo-sedimentarias (Cretácico); b) Complejo acuífero asociado a las rocas ultrabásicas (Mesozoico), c) Complejo acuífero asociado a materiales terrígeno-carbonatados del Paleógeno; d) Sistema acuífero desarrollado de las calizas del Cretácico; e) Zona de las aguas minerales y f) Complejo acuífero asociado a las pizarras y esquistos arcillo arenosos (Jurásico-Cretácico).

Las aguas minerales están asociadas principalmente a las rocas de la Fm. Artemisa (Peláez et al, 1990). Constituyen el drenaje profundo del macizo, desarrollado por lo general, en condiciones de confinamiento entre sedimentos impermeables. Las secuencias de la Formación San Cayetano (edad Jurásico), constituidas por esquistos, pizarras y areniscas, forman parte de las capas impermeables de los yacimientos de aguas minerales. La Formación San Cayetano está representada en el área de estudio por areniscas con intercalaciones de aleurolitas y con escasa presencia de calizas.

A continuación se relacionan los principales yacimientos de aguas minerales sulfuradas de esta región: El Sitio (municipio La Palma); Mil Cumbres (municipio La Palma); Cacarajícara (municipio Bahía Honda); San Diego de los Baños (municipio Los Palacios); Bermejales (municipio Los Palacios); Sal y Cruz (municipio San Cristóbal); Pozo Azul (municipio San Cristóbal); Rancho Mar (municipio San Cristóbal); Soroa (municipio Candelaria); Las Terrazas (municipio Candelaria); Cayajabos (municipio Artemisa).

El estudio hidroquímico de las aguas de estos yacimientos, agrupados por los correspondientes sectores, ha sido reportado recientemente en los trabajos de González et al (2001), Llerena (2001) y Llerena et al (2001).

Región Llanuras y Alturas del Norte de La Habana Matanzas

Esta región (Tab. 1) posee una superficie de 2 025 km² y se extiende desde el Mariel hasta Matanzas (Gutiérrez y Glean, 1999). En ella se pueden distinguir tres regiones hidrogeológicas: Habana-Matanzas, Bolondrón-Aguada de Pasajeros y Cárdenas-San José (Ergerov y Luge, 1967).

La región hidrogeológica: Habana-Matanzas está formada en rocas del Neógeno y el Cuaternario, constituidas por calizas arrecifales y calcarenitas. En la misma brotan numerosos manantiales de aguas minerales, de los cuales son de carácter sulfurado los de Martín Mesa, en las proximidades del Mariel (Dirección Provincial de Planificación y Empresa Geólogo Minera del MINBAS, 1998) y Santa María del Rosario el el poblado del Cotorro (Vega et al, 1992).

La región hidrogeológica Bolondrón-Aguada de Pasajeros se corresponde con las alturas de la Región Natural (Tab. 1). Estas elevaciones están constituidas por rocas carbonatadas representadas por margas, margas calcáreas y margas silificadas de edad Paleógrno (Eoceno inferior hasta el superior); así como calizas, calizas arcillosas y margas del Mioceno y Plioceno. A lo largo del territorio afloran también serpentinitas, gabros y otras rocas de la asociación ofiolítica. En esta región hidrogeológica alumbran los manantiales de Madruga y San Miguel de los Baños, ambos con aguas minerales sulfuradas.

Con relación a las aguas minerales, son de interés los complejos acuíferos asociados a las rocas ultrabásicas y las rocas vulcanógenas del Cretácico (Rojas et al, 1992; 1995). En el contacto entre estos dos tipos de rocas aparecen las denominadas listvenitas, las cuales se originaron como resultado de los movimientos de sobrecorrimiento y posteriores procesos hidrotermales y metasomáticos. En estas rocas están presentes los minerales calcita, dolomita, serpentinita, cuarzo, pirita y cromita. Precisamente, asociadas a las listvenitas, se encuentran las aguas minero medicinales de San Miguel de los Baños (Romero, Moreno y Rocamora, 1998, Moreno, 1999).

La región hidrogeológica Cárdenas San José está situada en la parte norte de Matanzas. Limita al norte con la bahía de Cárdenas, al sur con la divisoria de las aguas subterráneas en dirección San Miguel-Los Arabos. En esta región descargan las aguas de la manifestación conocida como Cantel.

En la constitución geológica de la región toman parte sedimentos cretácicos, eocénicos y rocas ultrabásicas, las cuales se distribuyen por las elevaciones pequeñas del territorio, mientras que en la zona llana afloran sedimentos del Oligoceno y el Mioceno. La acuosidad de las rocas es escasa, excepto las del Neógeno (Stout et al, 1991).

Región natural Llanura Corralillo Yagüajay

Se extiende a lo largo de la costa norte de las provincias de Villa Clara, Sancti Spíritus y parte de Ciego de Avila, hasta alcanzar la zona de punta Alegre (Tab. 1), donde la corrosión de un domo salino permite la observación de formas cársicas yesíferas (Gutiérrez y Glean, 1999).

La estructura geológica de la región está constituida por sedimentos carbonatado – terrígenos de edades Cretácico hasta el Paleoceno. Una parte considerable está compuesta por sedimentos calcáreos de cobertura, enmascarados a su vez por depósitos arenosos, arcillosos, gravosos y de calizas del Cuaternario y el Holoceno (Viciedo et al, 1983; Marsal et al 1987; 1995). . En este territorio brotan las aguas mineromedicinales de los yacimientos: Menéndez (municipio Martí, provincia de Matanzas) y Elguea (Municipio Corralillo, provincia de Villa Clara).

El origen de las aguas minero - medicinales de Menéndez es similar al de Elguea. Según Bróderman (1947), las mismas se forman por infiltración profunda de carácter filoneano de las aguas meteóricas, las que al hacer contacto con un yacimiento yesífero salitrófero a una profundidad de alrededor de 1200 m, adquieren una mineralización superior a la del agua de mar, con altos contenidos de Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y microcomponentes propios de las aguas marinas, tales como Br y I, B, etc. , así como elevadas temperatura debido al gradiente geotérmico. Su ascenso a la superficie se produce a través de fallas locales. Estos criterios se justifican por la presencia de domos yesíferos cerrados en la Loma de Cunagua y costa norte de Matanzas, casi en el límite con Villa Clara y de tipo abierto en Punta Alegre (Ciego de Avila) y Turiguanó (Camagüey). Por otro lado, un pozo perforado en Cayo Coco, en la propia región, rindió aguas de composición similar a la de Elguea a 1157 m de profundidad (Bróderman, 1947).

En el área del yacimiento Elguea se desarrolla en el complejos de rocas de edades Jurásico superior - Cretácico inferior (Fm. Veloz), Cratácico superior (Fm. Amaro), Mioceno inferior (Fm. Manga Larga) y medio y Cuaternario.

Llanura de Manacas Cienfuegos

Esta región natural se extiende 3850 km² a lo largo y ancho de las provincias de Villa Clara Cienfuegos. (Tab. 1). En el área de esta región existen numerosos yacimientos de aguas minerales, de los cuales los de Ciego Montero (Municipio de Palmira), poseen algunas fuentes con aguas mineromedicinales con relativamente bajo contenido de H₂S.

La constitución geológica de esta región se compone de rocas volcánicas y sedimentarias del Cretácico. Las rocas volcánicas están representadas por diabasas, andesitas, tobas de composición andesítica y aglomerados de lavas (Grupo Perseverancia, integrado por las formaciones Guanaja, Esperanza y otras, del Cretácico superior). Están presentes además depósitos de la Fm. Matagua del Cretácico inferior, constituidos por areniscas tobáceas, aleurolitas y en ocasiones, calizas arrecifales, mientras que las rocas sedimentarias (con un desarrollo más limitado en esta zona), están constituidas de aleurolitas, areniscas, calizas compactas y capas de arrecifes y conglomerados (Ergerov y Luge, 1967). También afloran en el área intrusiones de granitoides representados superficialmente por dioritas muy erosionadas.

Las aguas minerales emergen en el contacto de las rocas efusivas cretácicas con sedimentos de edad similar, aprovechando la presencia de numerosas fracturas tectónicas (Rodríguez et al, 1989a). En este sitio se encuentra ubicado el balneario (sanatorio) Ciego Montero, donde desde hace más de un siglo se aplican dichas aguas con fines terapéuticos.

Región Alturas de la Cordillera Septentrional

Es un territorio estrecho y alargado que se extiende por las provincias de Villa Clara, Sancti Espíritus y Ciego de Avila (Tab. 1). La constitución geológica está representada por calizas, esquistos, diabasas, andesitas, mármoles y otras rocas con edades que van desde el Jurásico superior hasta el Paleógeno. La

región está surcada por fallas profundas de sobrecorrimientos, paralelas al eje de Cuba y cruzadas por otras fallas de desplazamiento lateral. En esta región emergen las aguas mineromedicinales de San José de los Lagos (Rodríguez et al, 1989b: 1990; Fagundo et al, 1991).

Región Montañas de la Sierra del Turquino

Esta región ocupa la parte sur occidental del Subdistrito Montaña de la Sierra Maestra Occidental de la Subprovincia Cuba Orienta (Tab. 1). Comprende aproximadamente 3 546 km², los cuales se extienden por los municipios santiagueros de Guamá y el Tercer Frente y el oeste de Santiago de Cuba. En esta área se encuentra el yacimiento de aguas minero-medicinales La Cuquita.

La composición geológica predominante en el área del yacimiento está constituida por depósitos vulcanógenos y vulcanógeno-sedimentarios de edad Cretácico de la Fm. La Bruja, así como rocas sedimentarias más jóvenes del Paleógeno (formaciones Uvero y Guamá) y el Cuaternario (Reborido y Vidal, 1987).

Las rocas de la Fm. Uvero (Eoceno) están ampliamente distribuidas en la zona del Uvero y Granma y son las predominantes en el yacimiento. Están representadas por intercalaciones de areniscas, aleurolitas, areniscas tobáceas, calizas, calcarenitas, tobas aglomeráticas y mantos de composición andesito – basáltica.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS AGUAS MINRALES SULFURADAS DE CUBA. CLASIFICACIÓN. PATRONES HIDROGEOQUÍMICOS. ORIGEN DE LA COMPOSICIÓN

En la figura 1 se presentan las principales propiedades químico-físicas de las aguas minerales sulfuradas objeto de estudio de este trabajo en un diagrama de Piper. Con el objetivo de encontrar la relación entre la composición química de las aguas con la geología del yacimiento se tomará la concentración iónica expresada en % de meq/l, cuya forma gráfica (figura 2) es representativa de los patrones hidrogeoquímicos presentes en los mismos. Estos patrones representan combinaciones de números enteros entre el 1 y el 9 y representan la composición en tanto por diez de los meq/l. (Fagundo, 1996).

Para interpretar las características geológicas locales se utilizará un juego de patrones estructurales (Fig. 3) que representa la distribución de las diferentes capas litológicas que se presenta en cada yacimiento: el primer bloque de arriba hacia abajo en cada figura representa la zona de alimentación del acuífero, el segundo bloque el yacimiento y el tercero el basamento impermeable. El bloque lateral representa una barrera impermeable y las líneas verticales las grietas asociadas a las fallas por donde asciende el agua termal.

En dependencia de la forma en que se distribuyen los bloques o secuencias litológicas, la profundidad del yacimiento y las condiciones estructurales, las aguas adquieren diferente composición:

- I. El patrón estructural caracteriza la ocurrencia de zona de alimentación del acuífero y yacimiento desarrollados en calizas, con basamento y/o barrera impermeable de silicatos ácidos o neutros (areniscas). Representativos de estas condiciones estructurales son los yacimientos o manifestaciones de: Las Terrazas, Cayajabos, Pozo Azul, Soroa, Martín Mesa, San José de los Lagos, donde la composición de las aguas es de los tipos bicarbonatadas cálcicas o bicarbonatadas sulfatadas cálcicas o mixtas, y Zequeira, San Vicente, San Diego de los Baños y Cueva Portales, donde se destacan las aguas sulfatadas y sulfatadas bicarbonatadas cálcicas o mixtas. La mineralización de las aguas bicarbonatadas es inferior al g/l, mientras las sulfatadas es por lo general superior a esta magnitud.

- II. El patrón estructural caracteriza la ocurrencia de zona de alimentación del acuífero en rocas vulcanógenas, yacimiento en calizas, con basamento y/o barrera impermeable de silicatos ácidos o neutros (areniscas). Representativos de estas condiciones estructurales son los yacimientos o manifestaciones de: El Sitio, Mil Cumbres, Bermejales y Rancho Mar. Los patrones predominantes en este caso son los representativos de las aguas bicarbonatadas y bicarbonatadas cloruradas sódicas, aunque se presentan también aguas de tipo sulfatadas cálcicas (Bermejales). La mineralización de estas aguas es superior al g/l.
- III. El patrón estructural caracteriza la ocurrencia de zona de alimentación del acuífero en rocas vulcanógenas, yacimiento en rocas metamórficas de contacto (listvenitas), con basamento y/o barrera impermeable de silicatos ultrabásicos (ofiolitas). Representativos de estas condiciones estructurales son los yacimientos o manifestaciones de: Madrugá y San Miguel de los Baños, cuyas aguas son de los tipos bicarbonatadas, bicarbonatadas cloruradas o bicarbonatadas sulfatadas magnésicas o mixtas. La mineralización de las aguas es inferior al g/l.
- IV. Zona de alimentación constituida por calizas, yacimiento en rocas vulcanógenas con basamento y/o barrera impermeable en areniscas. A este patrón responde el yacimiento Cantel, cuyas aguas son del tipo cloruradas sulfatadas bicarbonatadas mixtas. Su mineralización es superior al g/l.
- V. Zona de alimentación y yacimiento desarrollados en rocas vulcanógenas con basamento y/o barrera impermeable en areniscas. Son representativos de este patrón los yacimientos de Santa María del Rosario, Ciego Montero y La Cuquita, cuyas aguas son de los tipos bicarbonatadas mixtas, bicarbonatadas cloruradas sódicas, bicarbonatadas mixtas, cloruradas bicarbonatadas sódicas, cloruradas sódicas y cloruradas sódico cálcicas. La mineralización es superior al g/l en los dos últimos tipos de aguas e inferior al g/l en las restantes.
- VI. Zona de alimentación constituida por calizas, yacimiento en rocas vulcanógenas en la porción más superficial y de tipo salinas en profundidad. Presenta barrera impermeable de areniscas. Este patrón está representado por las aguas de Menéndez y Elguea, cuya composición es de tipo clorurada sódica y la mineralización es superior a la del agua de mar.

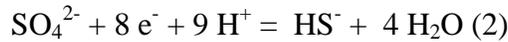
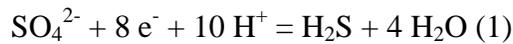
RESUMEN DE LOS RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN Y CLASIFICACION HIDROQUIMICA

A manera de resumen, en la figura 2 se ilustran los patrones hidrogeoquímicos de los yacimientos de aguas minerales sulfuradas estudiadas en este trabajo. Se aprecian 20 patrones, lo cual apunta aproximadamente a una identidad hidrogeoquímica propia que distingue a cada yacimiento. Esta especificidad se hace más evidente si se consideran además las propiedades físicas (temperatura, pH, etc.), la mineralización y los microconstituyentes de las aguas.

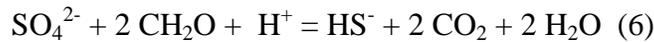
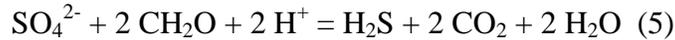
Existen 4 fuentes de aguas bicarbonatadas cálcicas, 4 bicarbonatadas sódicas, 16 bicarbonatadas mixtas, 9 sulfatadas cálcicas, 2 sulfatadas mixtas, 12 cloruradas sódicas y 2 cloruradas mixtas. Esta distribución es arbitraria, ya que depende de la naturaleza de las fuentes seleccionadas.

PROCESOS GEOQUIMICOS FORMADORES DE SULFUROS

La formación de sulfuros en el medio acuático procede de la reducción de los sulfatos. Este proceso se produce muy lentamente en ausencia de bacterias, mientras que en presencia de las mismas la reacción ocurre con rapidez. Las expresiones termodinámicas correspondientes (Drever, 1982) son las siguientes:

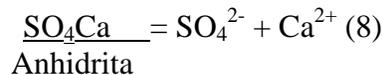
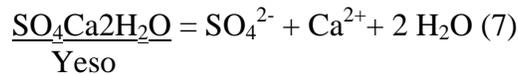


En presencia de materia orgánica (CH_2O), de la cual se nutren las bacterias, las dos primeras ecuaciones quedan como:

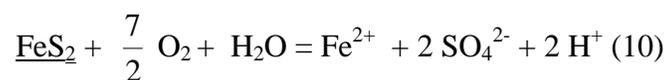
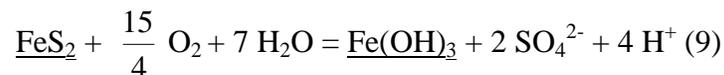


Las bacterias que catalizan estas reacciones son de tipo anaeróbica, ya que las mismas se producen en un medio escaso en oxígeno disuelto. Se ha reportado la presencia, tanto en los acuíferos como en los sedimentos marinos, de bacterias de los géneros *Sporovibrio desulfuricans*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *Thiobacillus ferroxidans*, entre otras (Bitton, 1994). El oxígeno puede ser aportado por las precipitaciones y llegar al acuífero a través de las grietas del terreno o tomado de compuestos oxigenados, tales como los nitratos, nitritos, fosfatos, la propia materia orgánica y otras sustancias presentes en los sedimentos (Appelo y Postma, 1993).

La fuente de SO_4^{2-} en los acuíferos costeros procede del agua marina, mientras que en acuíferos no litorales puede proceder de minerales evaporíticos (yeso y anhidrita) o de las piritas. La disolución congruente de los minerales yeso y anhidrita generan sulfatos según las siguientes reacciones:



Las piritas, por el contrario, requieren ser oxidadas previamente a sulfato antes de ser utilizadas por las bacterias anaeróbicas generadoras de sulfuros. El proceso de oxidación de las piritas también es catalizado por las bacterias, en este caso de los géneros *Beggiotoa*, *Thiothin*, *Thioplaca*, *Thioradaceas* y otras (Bitton, 1994). Este proceso puede ser completo (ecuación 9) o incompleto (ecuación 10), en dependencia del oxígeno libre o combinado disponible en el medio.



Cuando se produce la oxidación completa (9) se oxidan tanto el sulfuro como el hierro, mientras que cuando esta reacción es incompleta (10) sólo se oxidan los sulfuros, originándose ion ferroso en el medio acuático.

En el caso de las aguas minerales de Cuba, solamente las de los banearios de Menéndez y Elguea, se originan por disolución de yeso. Como se ha señalado anteriormente, dichas aguas están asociadas a yacimientos yesífero-salinos. El resto de las aguas minerales sulfuradas se originan por oxidación de piritas y reducción parcial de sulfatos.

RELACIONES ENTRE EL POTENCIAL DE OXIDACIÓN REDUCCION, EL PH Y EL CONTENIDO DE H₂S

Diagramas de estabilidad Eh vs pH

El contenido relativo de los compuestos que contienen azufre en forma oxidada o reducida (SO₄²⁻, H₂S, HS⁻, S²⁻) en las aguas subterráneas depende de las condiciones oxido-reductoras y del pH del medio. En un medio oxidante donde el potencial redox es elevado (Eh positivo o mayor de - 100 mv), el azufre se encuentra presente en forma de sulfato, mientras que en un medio reductor (por debajo de - 100 mv), los sulfatos se reducen a sulfuro, sulfhídrico o sulfhídrido. A valores de pH inferiores a 7 predomina el H₂S, mientras que a pH mayores de 7 es más relevante el HS⁻.

El nivel del potencial redox de las aguas subterráneas depende de varios factores: contenido de oxígeno de las aguas de recarga, distribución y reactividad de la materia orgánica y otros reductores presentes, distribución de los compuestos que poseen acción buffer oxido-reductora (Mn²⁺-MnO₂, Fe²⁺-Fe₂O₃, H₂S-FeS₂, H₂S- SO₄²⁻, etc.) y la velocidad de circulación de las aguas (Drever, 1982).

Los diagramas de Eh en función del pH constituyen una valiosa herramienta para estimar las zonas definidas por la relación de estas magnitudes, donde son más estables los diferentes compuestos de azufre en sus estados sólido, acuoso o gaseoso). Dichas zonas se definen mediante las ecuaciones termodinámicas deducidas a partir de los equilibrios químicos.

En la figura 4 se muestra la ubicación en el diagrama de Eh vs pH de los pares de datos correspondientes. A partir de la información que brinda en el diagrama, se puede inferir las siguientes consideraciones:

1. Las aguas superficiales y subterráneas someras (arroyos y manantiales no sulfurosos de Las Terrazas, Mil Cumbres, Rancho Lucas, Cayajabos y Cajalbana aparecen en la zona de estabilidad de los compuestos más oxidados (SO₄²⁻), al igual que una gran parte de los manantiales de San José de los Lagos, Ciego Montero y algunos de Elguea (Belleza y Piscina). Estas aguas no poseen H₂S.
2. En la zona de estabilidad del FeS₂ se ubican parte de las muestras de San José de los Lagos con contenidos de H₂S relativamente bajos.
3. En la zona de estabilidad del HS⁻ (pH > 7), se distribuyen las aguas minerales de Las Terrazas (algunas en el límite con la zona de estabilidad del FeS₂ o dentro de la misma), Soroa, Mil Cumbres sulfuroso y El Sitio.
4. En la zona de estabilidad del H₂S (pH < 7), se localizan las aguas minerales de San Diego de los Baños, Los Bermejales y el resto de las aguas de Elguea.

CONCLUSIONES

- Los 24 yacimientos de aguas minerales sulfuradas estudiados se encuentran distribuidos en 8 regiones naturales.
- De las 49 fuentes representativas tomadas para este estudio, la mayor parte está constituida por aguas bicarbonatadas mixtas (15), cloruradas sódicas (13) y sulfatadas cálcicas (9), existiendo además otros tipos hidroquímicos en menor proporción: bicarbonatadas cálcicas (4), bicarbonatadas sódicas (4), sulfatadas mixtas (2) y cloruradas mixtas (2).
- Los yacimientos de aguas minerales sulfuradas estudiados en Cuba, están constituidos por una variada litología: calizas, areniscas, rocas tobáceas y serpentinita, entre otras. Los macizos presentan numerosas grietas y fisuras asociadas al desarrollo del carso, la presencia de fallas y de

escamas tectónicas, las cuales facilitan el descenso de las aguas hacia la profundidad, su calentamiento en virtud del gradiente geotérmico y su ascenso a la superficie.

- Las aguas minerales sulfuradas de Cuba se originan por reducción de sulfatos procedentes de minerales yesíferos (yacimientos de Elguea y Menéndez) o piritas (el resto de los yacimientos). El contenido relativo de sulfuros en forma de sulfuro o polisulfuro (S^{2-}), sulfhídrico (H_2S) o sulfhidrilo (HS^-) depende de los valores del potencial de oxidación-reducción (Eh) y del pH del medio.

BIBLIOGRAFIA

Appelo C. A. J. and D. Postma (1993). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Ed. Balkema, Rotterdam, Netherlands, 536 Págs.

APHA – AWWA – WPCF (1992). *Métodos Normalizados para el análisis de Aguas Potables y Aguas Residuales*, Am. Public Assoc., Edición 17th. Editorial Grijalbo (Madrid), 4-1 – 4-235.

Bitton, G. (1994). *Role of Microorganisms in Biogeochemical Cycles*. In: *Wastewater Microbiology*. Ed. Wiley-Liss, 51-73.

Broderman, J (1948). Clasificación de las aguas minero-medicinales analizadas por el Instituto Nacional de Hidrología y Climatología Médicas. *Archivos del Instituto Nacional de Hidrología y Climatología Médicas*, Año II, No. 2.

Drever, J. I. (1982). *The Geochemistry of Natural Waters*. Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 430 Págs.

Dirección Provincial de Planificación y Empresa Geólogo Minera del MINBAS (1998), Pinar del Río. Marzo 1998.

Ergorov, S.V. y J.R. Luge (1967). *Hidrogeología de Cuba*. INRH, ICRM, La Habana, 84 Págs.

Fagundo, J.R. (1996). *Química del Agua Kárstica*. En: *Hidroquímica del Karst*. Editores: J.R. Fagundo, J.J. Valdés y J.E. Rodríguez. Ediciones Osuna, Universidad de Granada (España), 14-119.

Fagundo, J.R., M. Pulina y A.C. Rodríguez (1991). Caracterización hidrogeológicas e hidrogeoquímica de las aguas de San José del Lago. *Voluntad Hidráulica*: 2-6.

Fagundo, R.R., J.E. Rodríguez, J.M. Pajón, E. Franco, G. Benítez, A.C. Rodríguez, J. Guéron e I. Abelló (1993). Caracterización hidroquímica de las aguas del Pan de Guajaibón y otras áreas cársicas cercanas a la Sierra del Rosario. *Libro de Comunicaciones I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst*, Matanzas 1992). Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España): 43-53.

Fagundo-Sierra, J. (2000). *Modelo para la determinación del origen de la composición química de aguas naturales*. Tesis de Diploma Universitario. Facultad de Química (U.H.).

Fagundo-Sierra, J., J.R. Fagundo, P. González y M. Suárez (2001). *Modelación de las aguas naturales*. En: *Memorias del VII. Taller de la Cátedra de Medio Ambiente, ISCTN, La Habana*. Soporte electrónico.

González, P., M. Suárez, G. Benítez, J. Ramírez y J.R. Fagundo (2000). Caracterización de aguas minerales de algunos yacimientos del país. *Le Monde du Thermalisme*. Ed. L' Organisation Mondiale du Thermalisme (O.M.Th). Paris (Francia), 14-15.

González P., M Llerena, M. Suárez, J.R. Fagundo, C. Melián, B. Luna, e I. Herrera (2001). Sectorización de las aguas naturales y mineromedicinales de las montañas de la Sierra del Rosario y las Alturas del Mariel. En: Memorias del VII. Taller de la Cátedra de Medio Ambiente, ISCTN. La Habana. Soporte electrónico.

Gutiérrez, R. y M. R. Glean (1999). Regiones Naturales de la Isla de Cuba. Ed. Científico Técnica. Ciudad de la Habana, 145 Págs.

Llerena, M E (2001). Caracterización hidrogeoquímica de las aguas de la Sierra del Rosario y las Alturas del Mariel. Tesis de Maestría en Ciencias en Protección y Evaluación de Impacto Ambiental. ISCTN.

Llerena, M., P. González, J. R. Fagundo, M. Suárez y C. Melián (2001). Aguas naturales, minerales y mineromedicinales de la Sierra del Rosario y las Alturas del Mariel. Regionalización de acuerdo a su tipo hidroquímico, mineralización, temperatura y uso terapéutico. En: Memorias del VII. Taller de la Cátedra de Medio Ambiente, ISCTN. La Habana. Soporte electrónico.

Marsal, W., E. López y M. A. Alfonso (1987). Informe exploración detallada. Aguas termominerales "Elguea". Unión de Geología. Expedición Geológica Habana-Matanzas.

Marsal, W., E. López y M. A. Alfonso (1995). Informe Exploración Complementaria aguas termominerales "Elguea" Unión Geólogo Minera. Empresa Geólogo Minera del Centro Santa Clara.

Moreno, A.M (1999). Comportamiento de los parámetros físico-químicos de las aguas mineromedicinales del sector San Miguel (San Miguel de los Baños, Matanzas, Cuba). Tesis de Maestría en Ciencias del Agua. CNIC.

Nuevo Atlas Nacional de Cuba (1988), Instituto de Geografía.

Peláez, R., Ma. C. Alvares, R. Nuñez y M. Valdivia (1990). Informe para la búsqueda detallada. Exploración orientativa de las aguas minero-medicinales de San Diego de los Baños. Empresa Pinar del Río.

Peláez. R., A. Reyes y R. Nuñez (1991), Informe de exploración orientativo de las aguas minero-medicinales y peloides de San Vicente, Viñales, Pinar del Río, Empresa Geólogo Minera de Pinar del Río.

Reborido, J., P., Vidal (1987). Resultados preliminares de la investigación del yacimiento de aguas termominerales "La Cuquita", Municipio Guamá, Provincia Santiago de Cuba. Empresa Geológica Santiago.

Rodríguez, J.E., J.R. Fagundo, F. Cutié, C. Cruz y E. Franco (1989). Hidrología cársica del macizo del Pan de Guajaibón, Sierra del Rosario, Pinar del Río, Cuba, durante el año hidrológico Noviembre de 1984-Octubre de 1985. Monografía. Ed. Academia, La Habana, 60 Pags.

Rodríguez, M., S., Zayas, R. Ching, Ma. A. Ayoso (1989). Informe sobre la exploración de las aguas medicinales de Ciego Montero. Empresa Geológica Villa Clara.

Rodríguez, M., V., Ruiz, A., Álvarez y R (1989). Ching. Informe Búsqueda y exploración orientativa de aguas minero-medicinales de San José del Lago. Expedición Geológica Villa Clara.

Rodríguez, M., R. Ching, S. Borroto (1990). Informe búsqueda y exploración agua mineromedicinales de San José del Lago (aguas mineromedicinales de mesa) MINBAS, Unión de Empresa Geologica, Expedición Geológica Villa Clara.

Rojas, P. (1992). Informe del proyecto de la prospección preliminar y detallada de San Miguel de los Baños, Cuba.

Rojas, P., Arias del Toro, R. Stut, L. Pérez, R. Daria y otros (1995). Informe del Proyecto de exploración orientativa y detallada de las aguas minero-medicinales y naturales "San Miguel de los Baños". Unión Geóloga Minera. Expedición Geológica Habana-Matanzas.

Romero, J., A.M. Moreno y E. Rocamora (1998). Dictamen de la favorabilidad del uso de las aguas mineromedicinales del sector "San Miguel" con fines turísticos y balneológicos. CESIGMA: División América.

San Martín J. y M. Armijo-Castro (1994). El azufre en las aguas mineromedicinales: aguas sulfatadas y aguas sulfuradas. En: Curas Balnearias y Climáticas. Talasoterapia y Helioterapia, Ed. Complutense, Madrid, 243-256.

Stout, R. J., Arias del Toro, L. Pérez y R. Rodríguez (1991). Informe Prospección detallada y exploración orientativa aguas minero-medicinales Varadero-Cantel. Unión Geóloga. Expedición Geológica Habana-Matanzas.

Vega, P.O, O. Gorobits, A. González, L. Pérez, J. Areas del Toro, R. Shout y R. Rodríguez (1992). Informe de la prospección detallada y exploración de las aguas minero-medicinales en el yacimiento Santa María del Rosario, Municipio Cotorro.

Viciedo, E., A. Alonso, S. Ramírez y A. Perdomo (1983). Informe Aguas Termominerales Elguea-Menéndez. Empresa de Geología de Santa Clara.

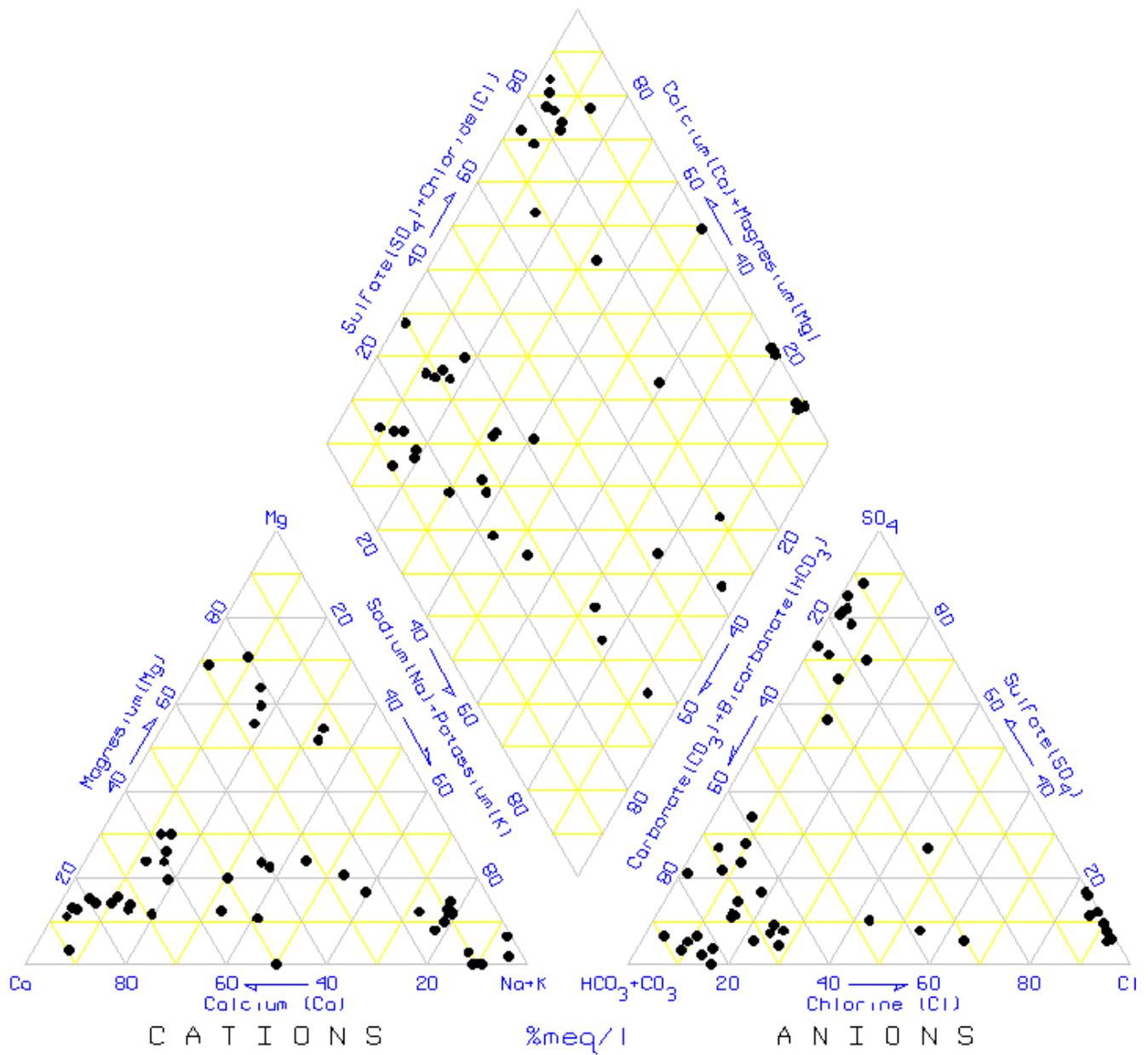
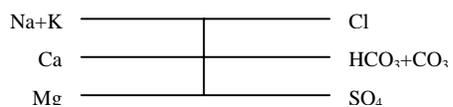


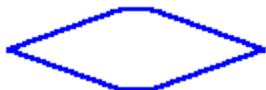
Figura 1 . Representación de la composición química de las aguas minerales sulfuradas de Cuba mediante el diagrama de Piper.

PATRONES HIDROGEOQUIMICOS



Bicarbonatadas

Las Terrazas, Cayajabos



Pozo Azul, San Jose Lagos



Soroa



-271

Cacarajicara



451-163

Martin Mesa



San Jose Lagos



:71

San Jose Lagos



352-172

San Miguel



Madruga, San Miguel



?

Madruga, San Miguel



6-163

Madruga



San Miguel



Bermejales



Mil Cumbres

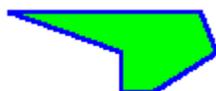


Rancho Mar

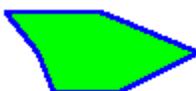


1

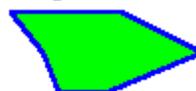
Sta. Ma. Rosario



El Sitio

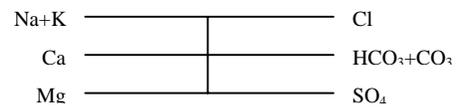


Ciego Montero

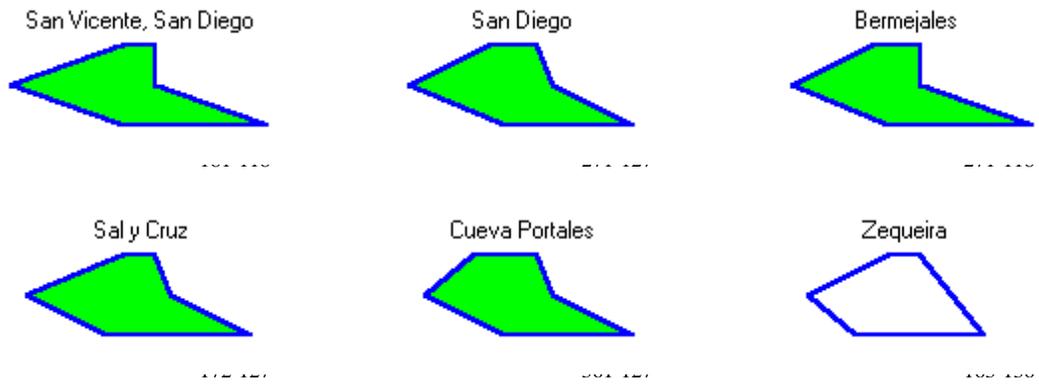


1

PATRONES HIDROGEOQUIMICOS



Sulfatadas



Cloruradas

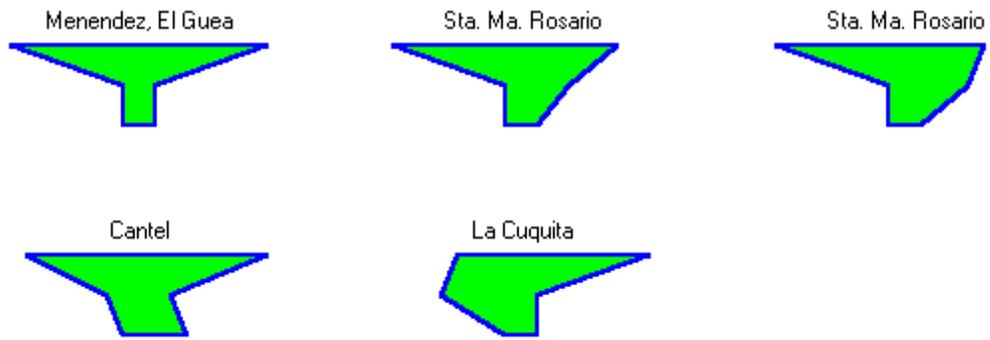
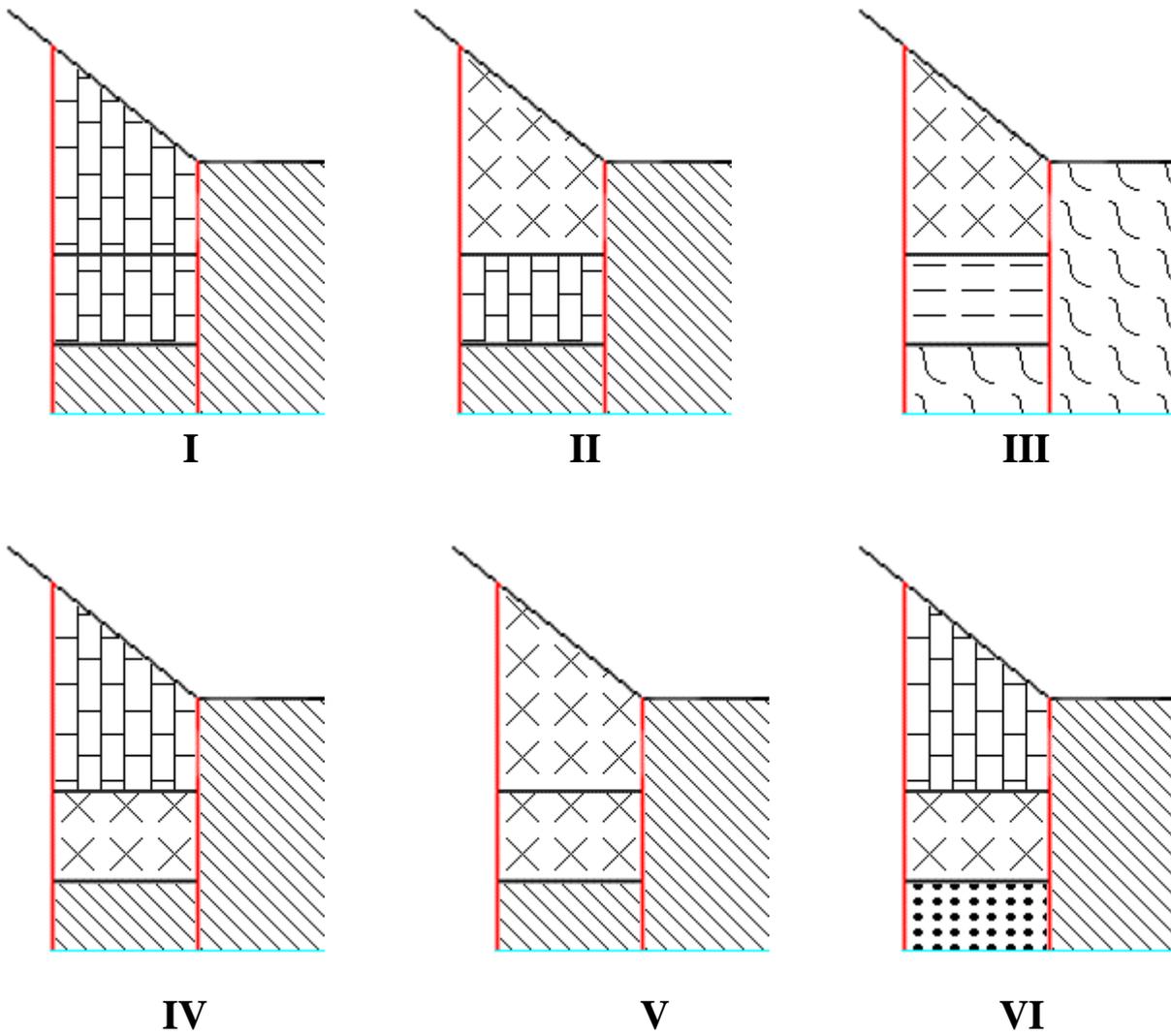


Figura 2. Patrones hidrogeoquímicos de las aguas minerales sulfuradas de Cuba.



Leyenda:

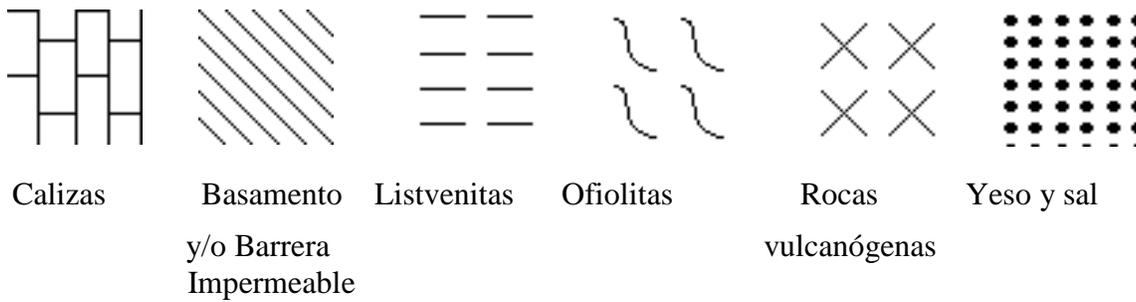


Figura 3. Patrones estructurales de los yacimientos de las aguas minerales sulfuradas de Cuba

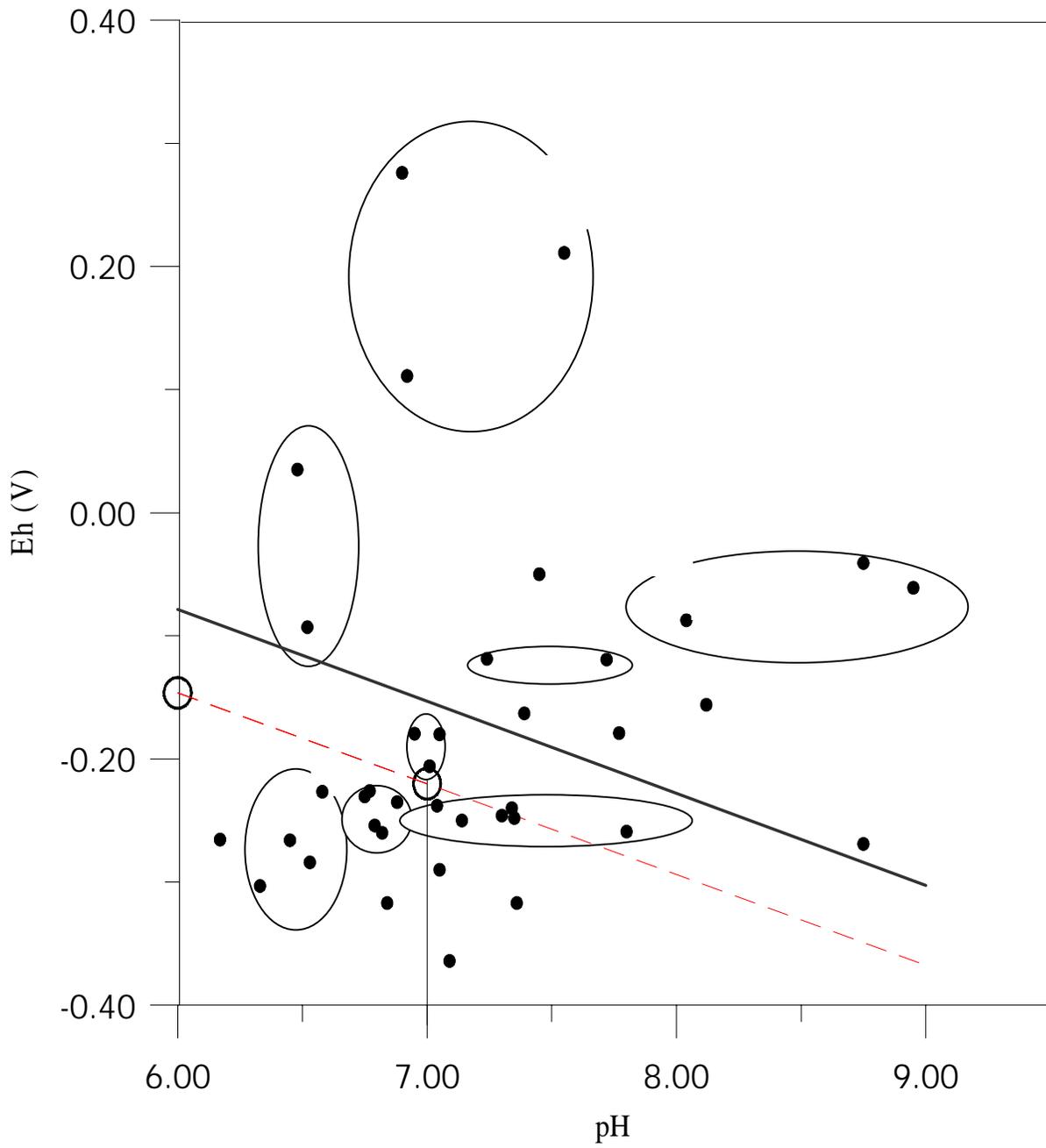


Figura 4. Relación entre el potencial redox y el pH