

GEOQUIMICA DE LAS AGUAS

Juan Reynerio Fagundo Castillo

Centro Nacional de Investigaciones Científicas

RESUMEN

Se analizan y discuten los métodos de muestreo y tratamiento de datos hidroquímicos; así como los procesos hidrogeoquímicos que controlan el modo de adquisición de la composición química de las aguas.

INTRODUCCIÓN

Los conocimientos geoquímicos brindan al hidrólogo una valiosa información acerca de la calidad de las aguas para los diferentes usos, aspecto este regulado a través de normas. En el caso de las aguas subterráneas, los fundamentos de la Geoquímica son utilizados además, para obtener información en relación al tiempo de residencia del agua en el acuífero, las características de sus flujos, su estructura interna y su grado de contaminación.

La Geoquímica se ocupa tanto de los problemas relacionados con los métodos de muestreo, monitoreo y análisis químico-físico, como de las regularidades de la distribución de los elementos, del proceso de adquisición de la composición química de las aguas; así como de la ulterior evolución y deterioro de su calidad.

El modo en que las aguas adquieren su composición química es un proceso complejo, donde intervienen factores de tipo químico-físico, geológico, geomorfológico, hidrogeológico, climático, microbiológico y ambiental (Fagundo, 1990).

Desde el punto de vista hidrogeoquímico, la calidad de las aguas está gobernada por los procesos de evaporación y evapotranspiración, captura selectiva de los iones por la vegetación, la generación de CO₂ mediante los procesos de respiración y descomposición de la materia orgánica, el intemperismo y disolución de los silicatos y minerales evaporíticos (rocas salinas, sulfatos y carbonatos), procesos de adsorción e intercambio iónico, procesos de oxidación-reducción, mezcla de aguas, y la contaminación (Appelo y Postma, 1993).

De todo lo anterior se colige que, para resolver los problemas prácticos que se plantean a los hidrogeólogos en relación a la calidad de las aguas, es necesario que éstos tengan en cuenta los complejos procesos de interacciones señaladas, y para ello se precisa de un conocimiento de carácter multidisciplinario que abarque aspectos fundamentales, no sólo de la Hidrogeología, sino también de otras disciplinas relacionadas, tales como la Geoquímica, la Geología, la Geografía, la Matemática, etc.

MUESTREO, ANÁLISIS QUÍMICO Y CONTROL DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS

El agua subterránea no posee una composición uniforme, ésta varía con la profundidad de manera que, de acuerdo a los objetivos del trabajo hidrogeológico, el muestreo debe hacerse en condiciones estáticas a través de un perfil de pozos, presas u otro tipo de embalse, o en condiciones dinámicas en pozos de explotación. Como la composición químico-física depende además del ciclo hidrológico y de la actividad del hombre, la frecuencia del muestreo debe establecerse de manera tal, que se reflejen esos efectos sobre la calidad de las aguas.

En condiciones estáticas, las muestras deben ser tomadas a diferentes profundidades con un batómetro (hidromuestreador vertical), y luego se enviarán a los laboratorios para su análisis. Además se deberán realizar "in situ", sondeos de conductividad o salinidad y mediciones de temperatura, pH, potencial redox y O₂ disuelto.

En condiciones dinámicas se obtiene una calidad de agua, que es representativa del valor medio de la composición del agua extraída a través de la camiseta del pozo. En este caso se tomarán las muestras de cada pozo y se harán las mediciones de campo correspondientes.

En la literatura se detallan los requerimientos que se han establecido en relación a la toma de muestra, su conservación, así como los métodos de análisis químicos que deben hacerse a cada tipo de indicador de calidad de las aguas (García y Bato, 1979; Callejón et al, 1984). También se especifica cuales de ellos es necesario determinar en el campo y cuales pueden determinarse en el laboratorio, indicándose en este último caso, el tiempo requerido para el análisis después de tomada la muestra

SOFTWARE Y MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE DATOS

En las parcelas y cuencas experimentales se genera un elevado volumen de datos hidrológicos y de calidad de las aguas, cuyo procesamiento es indispensable para lograr una interpretación de los fenómenos naturales.

Los métodos estadísticos han sido utilizados ampliamente en la Hidrología (Maclay and O'Connell, 1991) al igual que en otras ciencias. Su uso ha sido especialmente adecuado en el tratamiento de las grandes bases de datos originadas en los programas de monitoreo de la calidad de las aguas. Entre las estimaciones estadísticas más empleadas se destacan los cálculos de los principales estadígrafos indicativos de tendencia central (media, mediana, etc.) y de dispersión (desviación estándar, varianza, coeficiente de desviación), test de hipótesis y de frecuencia de distribución, análisis de regresión y correlación y estudio de series temporales.

Además de los métodos propios de la Estadística Descriptiva, se han empleado en los estudios hidrogeológicos e hidrogeoquímicos, otros métodos geomatemáticos, tales como el análisis de componentes principales, el análisis de "cluster" (enjambres) y otras técnicas de reconocimiento de patrones (Dimitrov et al., 1993); así como los métodos de simulación matemáticas. El empleo de todos estos métodos se ha facilitado con el desarrollo de la electrónica, lo que ha permitido la creación de computadoras personales con gran capacidad de memoria, así como el desarrollo de potentes y complejos software para la solución de los diferentes problemas en el ámbito de la Hidrogeología.

Un software muy útil para la determinación de isocontenidos en las aguas subterráneas es el SURFER, que se basa en un método de interpolación denominado krigeado o "kringing" (Yates, 1992).

En Appelo y Postma (1993), se ilustra la resolución de algunos problemas relacionados con las aguas subterráneas mediante la aplicación de varios sistemas computarizados: cálculo de los equilibrios químicos utilizando WATEQ, PHREEQE y PHROQPITZ; cálculo del transporte de masa a partir de las reacciones químicas que ocurren en los acuíferos mediante BALANCE, y la modelación del recorrido del flujo usando NETHPATH.

En Cuba se han implementado una serie de algoritmos y software para el cálculo de índices geoquímicos y parámetros cinéticos; la determinación de las regularidades de diferentes indicadores de calidad; así como el empleo de modelos de correlación matemática para el control de la calidad de las aguas a partir de simples mediciones de campo, tales como temperatura, pH y CE (Fagundo, 1996a). Estos sistemas son muy interactivos y muestran los resultados mediante tablas, diagramas hidroquímicos, gráficos de correlación de variables y series temporales (SAPHIQ, SAMA, GEOQUIM, BATOMET, SIMUCIN, SACAN).

PROCESOS DE INTERACCIÓN AGUA-ROCA

Los procesos geoquímicos e hidrogeológicos que determinan la calidad del agua en un acuífero, pueden ser simulados en los laboratorios mediante reacciones en batch o en columna. En el

primer caso se favorece el contacto íntimo entre un agua que puede poseer un determinado contenido de CO₂ y el material acuífero. En estas condiciones el flujo es nulo y se favorecen ciertas reacciones como las de intercambio iónico y de adsorción de metales al aumentar el tiempo y la superficie de contacto. En el segundo caso se pueden simular distintas condiciones de flujo.

Una práctica muy usual para estudiar el movimiento del agua y el transporte de masa en la zona no saturada es el empleo de lisímetros, pero en su aplicación se deben tener en cuenta una serie de cuidados para garantizar la representatividad de los resultados.

Mediante el proceso de intemperismo y disolución de las rocas (rocas salinas, sulfatos, carbonatos y silicatos), éstas liberan sus iones al agua a través de reacciones cinéticas de diferentes escalas de tiempo. Algunos minerales constitutivos de las rocas como las halitas y los yesos se disuelven directamente por la acción de las precipitaciones, cambiando la calidad original del agua durante su infiltración. Otros minerales como los carbonatos, requieren del aporte del CO₂ de la atmósfera del suelo por donde drenan las aguas. El tiempo de estos procesos cinéticos es del orden del recorrido de los flujos desde la zona de alimentación hasta la zona de emisión del acuífero. Los minerales silíceos, por otra parte, se disuelven muy lentamente y ejercen un efecto menor en la química del agua.

La composición mineralógica de las rocas (litología) determina en gran parte la composición de macro y microcomponentes del agua. Así por ejemplo las aguas que drenan terrenos carbonatados poseen altos contenidos de Ca²⁺ y Mg²⁺, cuya relación iónica depende de la proporción de calizas y dolomías presentes. En los acuíferos desarrollados en areniscas, dominan Ca²⁺, Mg²⁺ o Na⁺ en dependencia del tipo de silicato. Los iones predominantes serán Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ o NO₃⁻ en dependencia de la litología presente, la profundidad del agua y la ocurrencia o no de procesos de contaminación (Fagundo, 1996b).

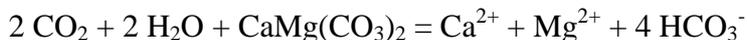
Por lo general las aguas subterráneas varían su composición química absoluta en un cierto intervalo entre los períodos secos (máxima concentración) y los períodos húmedos (mínima concentración), pero tienden a presentar un mismo patrón hidrogeoquímico cuando la litología controla el modo de adquisición de la composición química de las aguas.

DISOLUCIÓN DE CALCITA Y DOLOMITA EN CONDICIONES DE SISTEMA ABIERTO O CERRADO RESPECTO AL CO₂

Las reacciones químicas que tienen lugar en estos procesos son, fundamentalmente, las siguientes:



Calcita



Dolomita

Si en el proceso de disolución de los minerales existe un suministro continuo de CO₂ que puede considerarse constante, se dice que la reacción tiene lugar en condiciones de sistema abierto y ésta procede hasta la saturación, alcanzándose una mayor o menor concentración final en dependencia de la presión del gas (pCO₂). Si por el contrario, la disolución de los carbonatos se produce en virtud de un suministro inicial de CO₂, que luego no se repone en el transcurso de la reacción, entonces ésta ocurre en condiciones de sistema cerrado respecto al CO₂ (Fagundo, 1996b).

En el laboratorio la condición de sistema abierto se consigue aplicando al reactor un flujo de CO₂ constante con la ayuda de un manómetro. También dejando el reactor abierto en contacto con la

pCO₂ de la atmósfera. La condición de sistema cerrado se puede simular suministrando al reactor un contenido determinado de CO₂ en una atmósfera inerte.

En la naturaleza las condiciones de sistema abierto tienden a primar en la zona no saturada del acuífero, especialmente cuando los suelos presentan buen drenaje y una espesa capa vegetal, mientras que los sistemas cerrados son más propios de la zona saturada.

DISOLUCIÓN INCONGRUENTE DE MINERALES

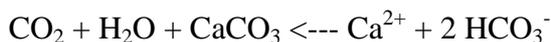
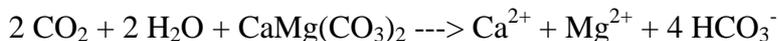
Tanto la disolución de la calcita como la de la dolomita en las condiciones experimentales discutidas anteriormente tienen lugar de manera congruente, donde todos los productos de la reacción son iones. Cuando por el contrario, la disolución de un mineral da lugar a iones y moléculas no solubles, la disolución es incongruente. Este tipo de disolución es común en el proceso de intemperismo de los silicatos, donde la disolución de estos minerales se hace a expensas de la precipitación de un mineral de tipo arcilloso, por ejemplo la caolinita (Fagundo, 1996b):



Albita Caolinita

En el proceso de intemperismo en los terrenos kársticos también se suelen producir disoluciones incongruentes cuando están presentes dos minerales carbonatados, tales como calcita y dolomita o la calcita y el yeso. En estos casos las aguas pueden disolver uno de los minerales y precipitar el otro.

Un agua al moverse por un terreno calcáreo se puede saturar en calcita. Sin embargo, esta agua puede encontrarse insaturada respecto a la dolomita. Si en esas condiciones hace contacto con rocas con alto contenido de dolomita, se produce la disolución de este último mineral con la precipitación del primero.



Por efecto de ion común (Ca²⁺ y HCO₃⁻), a medida que se produce la disolución de la dolomita, estos iones en exceso tenderán a recombinarse dando lugar a la precipitación del CaCO₃. Como resultado de este proceso el agua presentará una composición peculiar (patrón hidrogeoquímico) diferente a la que adquieren las aguas al drenar por separados calizas y dolomías.

PROCESOS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Los suelos y los acuíferos contienen abundantes minerales, tales como las arcillas, que son capaces de producir reacciones de adsorción e intercambio iónico. La simulación en el laboratorio (con fines docentes) de este tipo de proceso, puede realizarse a partir de la reacción de disolución de la calcita con un agua que contiene una cierta pCO₂, en presencia de una resina de intercambio iónico.



Mediante este proceso se alcanza un elevado contenido de NaHCO₃, ya que a medida que los iones Ca²⁺ son liberados del cristal de calcita, pasan a la interfase líquido-sólido donde son capturados por la resina, lo que impide que se produzca la precipitación del CaCO₃ poco soluble.

PROCESOS DE MEZCLA DE AGUAS

Mediante mezcla de aguas de diferente naturaleza hidrogeológica, se producen reacciones químicas que pueden dar lugar a la disolución o precipitación de minerales. Estos procesos se

producen porque, por lo general, dichas aguas presentan diferencias en sus presiones de CO₂, los potenciales de oxidación-reducción, el pH, etc., y como resultado de ello se obtiene un agua de calidad diferente a la que se debía esperar de la simple unión de los componentes de la mezcla por separado.

Entre los cambios más significativos que se originan cuando se mezclan aguas diferentes se pueden citar los siguientes: disolución incongruente de minerales por efecto de ion común, precipitación de minerales de hierro (férrico) por formación de una mezcla más oxidada, aumento o disminución de la solubilidad por cambios de pH, aumento de la solubilidad por efecto salino o de fuerza iónica, incremento de la corrosión de las calizas debido al denominado efecto de mezcla de agua (mixingcorrosion).

Entre los procesos de mezcla de aguas más interesantes para los hidrogeólogos, se puede señalar el que se produce en los acuíferos kársticos costeros como consecuencia de la intrusión marina.

El comportamiento de la mezcla entre el agua dulce y el agua de mar en diferentes proporciones y presiones de CO₂ sobre la capacidad de disolución respecto a los minerales carbonatados, ha sido estudiado por Plummer (1975). Este investigador demostró que a medida que aumenta la salinización de las aguas se incrementa el grado de insaturación, especialmente a altas pCO₂.

Estos trabajos de simulación química sirven de base para explicar el intenso desarrollo de cavidades, observado por algunos investigadores en acuíferos calcáreos litorales y llaman a la reflexión sobre la importancia de evitar el vertimiento de residuales orgánicos biodegradables (con elevado contenido de CO₂) en áreas kársticas cercanas al mar.

PROCESOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Entre los procesos de oxidación-reducción que alteran la composición química de las aguas subterráneas podemos señalar los siguientes: oxidación de los metales Fe²⁺ y Mn²⁺, con precipitación de los hidróxidos correspondientes (por mezcla con un agua más oxigenada), oxidación de las piritas que elevan el contenido de SO₄²⁻, reducción de sulfatos con producción de malos olores (H₂S); nitrificación del nitrógeno orgánico en las aguas (producción de NO₂⁻ y NO₃⁻). Algunos de estos procesos, son catalizados por los microorganismos y la simulación química de los mismos, requiere la inoculación de sepas, la acción de la luz, un medio de cultivo adecuado y un determinado pH.

INTEMPERISMO DE LOS SILICATOS

Muchos investigadores han desarrollado estudios cinéticos de disolución de silicatos, tales como feldespatos, anfíboles y piroxenos utilizando reactores en batch. Se ha demostrado que en determinadas condiciones experimentales, la velocidad de reacción (en términos de la variación de la sílice liberada) presenta un comportamiento lineal en el tiempo, indicativo de un mecanismo mediante el cual las reacciones químicas están controladas por fenómenos superficiales y no por el transporte de los productos de la reacción.

Como ha demostrado Lasaga (en Appelo y Postma, 1993), el tiempo de vida media de un cristal de 1 mm, a 25 °C y pH = 5, varía desde 112 años para la anorthita hasta 34 000 000 años para el cuarzo, lo cual da una idea de las grandes diferencias que existen en los procesos de intemperismo de los silicatos. Entre los parámetros que juegan un papel notable en estos procesos se encuentran el pH y la temperatura. Por lo general la solubilidad de un mineral silíceo se va incrementando hasta un valor de pH, a partir del cual la solubilidad se hace menor. A altas temperaturas se favorece la disolución de los minerales silíceos, de ahí el elevado contenido de SiO₂ encontrado en las aguas termales procedentes del drenaje profundo.

PATRONES HIDROGEOQUÍMICOS Y RELACIONES MATEMÁTICAS

A pesar de que las aguas naturales adquieren su composición mediante un proceso complejo donde intervienen diferentes factores, como se ha señalado anteriormente, muchos de estos se hacen constantes y en esas condiciones, la composición absoluta del agua varía dentro de un cierto intervalo como consecuencia del régimen de precipitación y las condiciones de alimentación del acuífero. En los períodos lluviosos el agua que drena los terrenos carbonatados tiende a encontrarse insaturada respecto a los minerales calcita y dolomita, mientras que en los períodos secos, tiende a la sobresaturación respecto a esos minerales. La mineralización es menor durante los períodos húmedos y mayor en los secos. Sin embargo, la composición química relativa o patrón hidrogeoquímico varía poco.

BIBLIOGRAFIA

Appelo C.A.J. and D. Postma. (1993). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema Publish. Rotterdam, Brookfield, 536 pp.

Callejón S.M., A. Pulido-Bosch y P. Valenzuela. (1984). Aplicación de los análisis "cluster" al estudio de características físico-químicas de aguas subterráneas. *Estudios Geol. (Madrid)*, 40: 193-200.

Dimitrov D.B., B. Velikov and M. Machkova (1993). Processing of groundwater hydrochemical data by means of cluster and discriminant analysis. *Hidrogeología (Granada)*, 8: 25-39.

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

Fagundo J.R.(1996 a). Procesos Geoquímicos y Calidad de las Aguas. En: *Contribuciones a la Hidrogeología y Medio Ambiente en Cuba*, 177-198. Eds J.R. Fagundo, D. Pérez Franco, J.M. García, A. Alvarez Nodarse, I. Morell

Fagundo J.R.(1996 b). Química del Agua Kárstica. En *Hidroquímica del Karst*. Ed. Grupo de Investigación Recursos Hídricos y Geología Ambiental, 11-119, Granada.

García J.M. y O. Bato (1979). Muestreo de las aguas. *Recomendaciones técnicas Generales*. Ed. Instituto de Hidroeconomía, La Habana, 116 pp.

Maclay R. and P.E. O'Connell (1991). Statistical methods of characterizing hydrogeological parameters. In: *Downing R.A. and B. Wikinson. Applied groundwater hydrology*. Ed. Oxford Science Pub., 217-242.

Plummer L.N. (1975). Mixing of seawater with CaCO₃ groundwater. *Geol. Soc. Am. Mem.*, 142: 219-236.

Yates S.R. (USDA/ARS) and M.V. Yates (1992). *GEOPACK (Geostatistical software)*. University of California, No. FOS 54.