

Hidrogeoquímica e Hidrología Isotópica. Sexto Curso Internacional de Aguas Subterráneas y Medio Ambiente

J.R. Fagundo, P. González, O. Beato.

ISBN 959-261-037-1, 2002. Edición CIH - INRH (soporte electrónico),
2002.

Contenido

[Parte 1. J.R. Fagundo, Beato, O. Fundamentos de Hidrogeoquímica.](#)

[Parte 2. J.R. Fagundo. Análisis químico y calidad de las aguas](#)

[Parte 3. Otilio Beato, Fagundo, J.R. Características de las Aguas Según la Naturaleza de los Terrenos que Atraviesan.](#)

[Parte 4. J.R. Fagundo. Hidrología Isotópica.](#)

[Caso de estudio 1. V. Ferrera, Fagundo, J.R., Morell, I., González, P., Pulido-Bosch, A., López-Chicano, M., López-Vera, F. Caracterización hidrogeoquímica de los acuíferos kársticos de la Cuenca Zapata, Matanzas, Cuba.](#)

[Caso de estudio 2. J.R. Fagundo, González, P., Jiménez, S., Suárez, M., Fagundo-Sierra, J., González, A., Romero, E., Orihuela, D. Procesos geoquímicos naturales e inducidos por el hombre en acuíferos kársticos costeros. Caso de estudio: Sector hidrogeológico quira quivacán \(cuenca Sur de La Habana\).](#)

HIDROGEOQUÍMICA E HIDROLOGIA ISOTOPICA

Parte 1. Fundamentos de Hidrogeoquímica

Juan Reynerio Fagundo¹, Otilio Beato Mesa².

¹ Centro Nacional de Termalismo Víctor Santamarina

² Instituto Nacional de Recursos Hídricos

Introducción

Las aguas naturales adquieren su composición química mediante un proceso complejo, donde intervienen factores geológicos, hidrogeológicos, geomorfológicos, climáticos, pedológicos, antrópicos, químico-físicos y otros (Fagundo, 1990a). En un momento dado de su trayectoria, esa composición es el resultado de interacciones más o menos prolongadas de los flujos con el medio ambiente drenado. En esas interacciones el agua actúa como un agente geológico que origina diferentes fenómenos naturales mediante procesos disolución de gases y minerales, precipitación, hidrólisis, hidratación, oxidación-reducción, mezcla de aguas, intercambio iónico y otros. Los procesos químico-físicos están regidos por leyes termodinámicas que se cumplen para el agua pura y pueden ser aplicadas también para las aguas naturales

Así, para explicar el modo en que las aguas naturales alcanzan una composición dada en su movimiento a través del medio rocoso, es necesario el conocimiento de principios y leyes de Ciencias Exactas como la Química y la Física; de Ciencias Naturales como la Geografía y la Geología y de Ciencias Técnicas como la Hidrología.

Es necesario además, destacar el papel que desempeña los factores antrópicos en la composición química de las aguas. La actividad del hombre causa un deterioro progresivo de la calidad de las aguas tanto superficiales como subterráneas. A pesar de que estas últimas son menos susceptibles a la contaminación, una vez contaminadas se hace muy difícil restablecer su calidad original (González y Jiménez 1988).

En el presente trabajo se analizan los principales mecanismos físico químicos mediante los cuales el agua adquiere su composición química al discurrir a través de diferentes tipos de terrenos, lo anterior constituye el basamento teórico, que permite explicar el comportamiento de un agua al ponerse en contacto con las rocas y suelos por donde transita. El papel que juegan otros tipos de factores (geológicos, geomorfológicos, hidrogeológicos, etc.), en el modo en que las aguas adquieren su calidad hidroquímica, el lector podrá buscarlos en otros textos especializados (Back et al, 1966; Freeze y Cherry, 1979, Toth, 2000).

La molécula de agua

El agua está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, respondiendo a la fórmula general H₂O. No obstante, el agua es en realidad una mezcla,

conteniendo varias combinaciones de los isótopos existentes de sus dos elementos: ^1H , ^2H , ^3H , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Geométricamente presenta una forma triangular abierta. El átomo de oxígeno ocupa el vértice y está unido a los átomos de hidrógeno, que a su vez no están unidos entre sí. Esta estructura molecular puede explicarse mediante la teoría del enlace covalente o mediante la teoría de los orbitales moleculares.

La disposición espacial de los átomos de la molécula de agua, unida a la más alta electronegatividad del oxígeno frente al hidrógeno, posibilita una acumulación relativa de carga negativa en las inmediaciones del átomo de oxígeno, frente a una relativa acumulación de carga positiva alrededor del átomo de hidrógeno. Esto supone una separación relativa de cargas que a su vez lleva aparejada una polaridad en la molécula y por tanto la existencia de un momento dipolar.

Propiedades del agua pura

Las características del sistema de las aguas naturales en general, están relacionadas con la estructura y peculiaridades del agua pura (Davis y De Wiest, 1966). El agua pura está constituida por moléculas, donde dos átomos de hidrógeno se encuentran unidos a uno de oxígeno (H_2O), separados entre sí 105° . Esta estructura le confiere a la molécula de agua propiedades que la distinguen de otras moléculas de composición similar como el amoníaco (NH_3), el dióxido de carbono (CO_2) o el sulfuro de hidrógeno (H_2S), las cuales a temperatura y presión normales se encuentran en estado gaseoso, mientras el agua se encuentra en estado líquido.

Las propiedades del agua se dividen en físicas y químicas. Las propiedades físicas están relacionadas con su disposición espacial, la cual hace que el agua en su forma líquida no se presente como una simple molécula aislada. Mediante rayos X se ha demostrado que el agua no aparece como una simple molécula como las anteriores, sino formado polímeros (dímeros y trímeros) que se encuentran sujetos a constante formación y destrucción. Estos polímeros se encuentran unidos mediante puentes de hidrógeno y le confieren al agua una serie de peculiaridades propias, tales como:

- Alto calor específico (mayor que todos los líquidos). Esto hace que el agua oceánica, por ejemplo, demore en calentarse durante el día por la acción del Sol, mientras permanece con elevada temperatura hasta largas horas de la noche. También es responsable de la uniforme distribución del calor de los organismos de los seres vivos, cuya temperatura es regulada principalmente por la rápida eliminación del calor producido en las reacciones bioquímicas.
- Elevados puntos de congelación (0°C) y de ebullición (100°C), en relación con los compuestos de referencia de similar composición química.
- Alta densidad. El enfriamiento del agua va acompañado de una disminución de volumen hasta llegar a 4°C en que alcanza la máxima densidad. Si se continúa la disminución de temperatura el agua aumenta su volumen. Estas características influyen marcadamente en los procesos de meteorización en los países de clima

templado y polar, ya que el agua intersticial al congelarse y aumentar su volumen fragmenta las rocas facilitando la acción de la erosión química y mecánica.

- Elevado momento dipolo. Esto hace que parte de la molécula posea una carga parcial positiva y la otra una carga parcial negativa, lo que le confiere propiedades de dipolo y de disolvente universal de los minerales enlazados iónicamente.

Cuando un mineral se introduce en el agua, los dipolos de ésta tienden a separar los iones de carga contraria y disminuyen las fuerzas electrostáticas que tienden a unirlos en virtud de las propiedades del enlace iónico. En el caso del cristal de cloruro de sodio (NaCl), por ejemplo, los dipolos se intercalan de tal forma, que las cargas de signo contrario son capaces de atraerse cada vez menos. En el caso de otros iones más débilmente unidos, mediante enlaces de tipo iónico, como es el caso del cristal de calcita, este proceso es más lento, de ahí su pobre solubilidad en agua pura.

De la mineralización total del agua dependen muchas propiedades, tales como sus efectos osmóticos, densidad, viscosidad, etc., de gran significación bioquímica. Sin embargo, la mayoría de los efectos sobre el organismo se relacionan con su composición, esto es, el contenido de sus iones disueltos, entre los que figuran los cationes sodio, calcio, magnesio, potasio, litio, hierro, etc., y los aniones cloruro, sulfato, bicarbonato, fluoruro, yoduro, etc.

Dentro de las propiedades químicas solamente se analizarán en este trabajo algunas de interés para los objetivos del tema: autoionización o disociación del agua (pH), hidrólisis, hidratación, disolución de gases, disolución de soluto, precipitación de minerales, oxidación-reducción e intercambio iónico.

Agua natural

El agua natural en su conjunto constituye un recurso renovable que interviene en el ciclo hidrológico. Se ha demostrado que su cantidad global no varía, aunque sí su cantidad local y su calidad. Antes de abordar las teorías que sustentan los procesos de disolución de los minerales, se debe discutir el concepto químico de agua natural.

Según plantean algunos especialistas (Stum y Morgan, 1970), se entiende por agua natural un sistema de cierta complejidad, no homogéneo, que puede estar constituido por una fase acuosa, una gaseosa y una o más fases sólidas, las cuales se encuentran interactuando entre sí mediante equilibrios químicos regidos por leyes termodinámicas y en cuya composición química intervienen además otros factores (geológicos, hidrogeológicos, geomorfológicos, pedológicos, microbiológicos, climáticos y ambientales). Uno de los subsistemas del agua natural lo constituye el agua mineral, cuya composición es estable y es considerado un recurso mineral.

Aunque en su conjunto el sistema agua natural no es homogéneo, puede estar constituido por subsistemas homogéneos, tales como el océano, las aguas subterráneas, etc. El océano posee cuencas profundas y prácticamente aisladas con composición química definidas. En algunos casos, como en los lagos y las presas, las aguas pueden estar estratificadas, en la superficie la temperatura puede ser más elevada y la densidad menor que en la profundidad. En las aguas subterráneas

litorales en contacto con el mar, se pueden presentar también apreciables diferencias de acuerdo con la profundidad (Fig. 1).

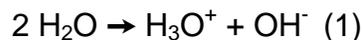
En general, las aguas subterráneas poseen una composición química que es el resultado de un proceso complejo de interacciones, donde primeramente las aguas procedentes de las precipitaciones (lluvia o nieve) adquieren los gases que se originan en la zona del suelo en el proceso de descomposición y respiración de la materia orgánica y luego, reaccionan con los minerales que subyacen en el medio rocoso.

La composición química de las aguas subterráneas, al cabo de un determinado tiempo, se encuentran en equilibrio químico-físico con el contenido de gases y de fases sólidas disueltos. Estos equilibrios dependen de la temperatura y de la presión del sistema y cualquier cambio en esas condiciones produce una variación en la composición química, que da lugar a una mayor disolución de los minerales o a la precipitación de éstos por recombinación iónica.

Dentro de las aguas naturales deben destacarse las denominadas aguas minerales. Se distinguen del resto de las aguas naturales en que poseen prácticamente invariables su caudal, temperatura y composición química y bacteriológica.

Disociación del agua: pH

Como se ha señalado, la molécula de agua presenta una cierta separación de cargas que le provoca una deformación y le confiere un momento dipolar. Esta separación da lugar a que el átomo de hidrógeno tienda a disociarse del átomo de oxígeno. De este modo de algunas moléculas de agua salta un átomo de hidrógeno hacia la molécula vecina provocando la autoionización o disociación de la molécula de agua:



De ese modo se forman dos iones, uno cargado positivamente, denominándose ion hidronio y otro cargado negativamente, denominado ion hidróxilo, estos iones no se encuentran en el seno del agua como especies aisladas sino hidratadas por otras moléculas de agua no disociadas. Se puede medir el grado de acidez o basicidad de una disolución acuosa a través de la siguiente relación:

$$\text{pH} = - \log a_{\text{H}^+} \quad (2)$$

Disolución de gases

En un agua natural, la disolución de los gases presentes en la atmósfera como es el oxígeno es imprescindible para permitir la vida en los cauces naturales, o insustituible cuando se trate de la depuración biológica aerobia de aguas residuales.

La solubilidad de un gas en agua depende de la naturaleza del gas, de la presión del gas en equilibrio con el agua y de la temperatura, respondiendo a la ley de Henry. Para el caso del CO_2 por ejemplo:

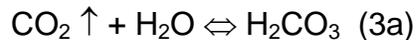
$$p\text{CO}_2 = D (\text{H}_2 \text{CO}_3) \quad (3)$$

donde: D: Coeficiente de difusión, constante para una temperatura dada y H_2CO_3 representa la molécula del gas disuelta.

De los gases existentes en el aire sólo se considerarán en este trabajo el dióxido de carbono (CO_2), el oxígeno (O_2) y el nitrógeno (N_2).

Acción del dióxido de carbono

La cantidad de CO_2 en la atmósfera es de alrededor del 0.03 % el cual se combina con el agua según el siguiente equilibrio:

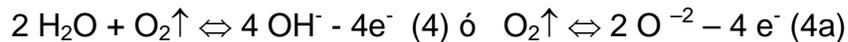


Dado el carácter de ácido débil este compuesto presenta dos constantes de disociación como se verá en el acápite sobre el equilibrio de los carbonatos.

Por tanto, el agua cargada con el CO_2 atmosférico ha adquirido la capacidad de ceder protones con lo cual presenta un cierto carácter ácido y su pH, será inferior, a 7, lo que le comunica al agua un cierto poder agresivo.

Acción del oxígeno

El oxígeno en la atmósfera representa casi el 20 % de los diferentes gases que conforman el aire y es soluble en el agua en la proporción de 1.5×10^{-3} moles/l, combinándose con esta oxidándola en cierta proporción según el siguiente equilibrio:



Pero el agua también puede actuar como oxidante de acuerdo, con la siguiente ecuación:



pudiendo llegarse por cualquiera de estas ecuaciones, mediante la aplicación de la Ley de Nerst de potenciales redox a la siguiente expresión:

$$E_h = E_o - 0.06 \text{ pH} \quad (6),$$

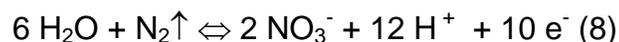
Para presiones de una atmósfera la ecuación (6) se expresa como:

$$E_h = 1.23 - 0.06 \text{ pH} \quad (7),$$

que nos define el potencial del agua de lluvia en función del pH como consecuencia del oxígeno disuelto en la misma.

Acción del nitrógeno

La presencia de nitrógeno en el aire alcanza casi el 79 % del total de los gases presentes en el mismo y su solubilidad en el agua es de aproximadamente de 10^{-3} moles por litro, su poca reactividad le imposibilita reaccionar con el agua. Sin embargo, al ser arrastrado por la lluvia, al llegar al suelo y gracias a los microorganismos presente en el mismo es fijado en virtud de la acción enzimática de determinadas bacterias, dando origen tanto a formas oxidadas como reducidas de compuestos nitrogenados que se pueden representar a través de los siguientes equilibrios químicos:





que representan los estados de oxidación extremos de los diferentes compuestos nitrogenados existentes.

Mecanismos físico-químicos que condicionan la solubilización de los minerales

La química como una de las ciencias exactas tiene sus leyes establecidas desde hace muchos años y los factores físicos y químicos que controlan la disolución de los minerales están regidos por las leyes de la termodinámica. Las bases teóricas que fundamentan el proceso de disolución de los minerales por las aguas naturales, se han desarrollado por diferentes investigadores (Hutchinson, 1957; Roques, 1964; Garrels y Christ, 1965; Stum y Morgan, 1970; y Fagundo, 1996). Estos factores desempeñan un importante papel en la forma en que las aguas naturales adquieren su composición química. Cabe destacar los siguientes: disolución, de los minerales, el pH del agua, el equilibrio de los carbonatos, el efecto de ion común, el efecto salino, potencial de oxidación-reducción, absorción, intercambio iónico y otros.

Para comprender bien los mecanismos físico-químicos que condicionan la acción de las aguas de lluvia sobre las rocas de la corteza terrestre (responsables de las interesantes alteraciones que constituyen la génesis de las diferentes especies químicas encontrados en las aguas subterráneas cubanas, la mayoría de ellas de origen cársico) es necesario profundizar en las siguientes cuestiones básicas:

- Los equilibrios químicos en el medio acuoso, especialmente los que produzcan cambios de electrones, protones, iones o moléculas polares (es decir sus diversos tipos de reacciones; redox, ácido-base o complejos respectivamente), que pueden ocurrir tanto de una manera aislada como combinada y en los que sus productos de alteración, en el caso de ser poco soluble, nos obligaran a considerar el fenómeno de la precipitación y sus particulares influencias sobre los equilibrios iniciales por ejemplo la hidrólisis y la disociación, etc. constituyendo a la larga un escenario variado de mecanismos a tomar en cuenta si se quiere tener una idea de cómo el agua a través del tiempo va adquiriendo su composición química natural.
- La naturaleza del agua de lluvia la cual no es una sustancia pura, puesto que disuelve los gases, aerosoles marinos y partículas en suspensión que se encuentra a su paso por la atmósfera en su tránsito hacia la tierra, trae como resultado que la misma llegue por lo general cargada de ácido carbónico que se neutralizará cuando la misma se pone en contacto con las rocas terrestres (en el caso de Cuba prevalecen las rocas de naturaleza cársica). Según Gutiérrez (1983) las características medias (estimadas a partir del análisis de 104 muestras) de las aguas de precipitación en Cuba es que en las mismas el catión predominante es el sodio seguido del calcio y el magnesio, el anión dominante es el bicarbonato seguido del cloruro y del sulfato según el peso en mg/l. El valor del pH reportado es de 5.76 unidades, lo cual es relativamente alto, comparado con los datos de la literatura que son de 4.70 y 5.10 como promedios relativos.

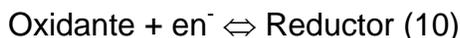
- Las características petrológicas de las rocas, su composición mineralógica y su textura se deben tener presente puesto que son los materiales susceptibles de modificación.

En definitiva se trata de estudiar las reacciones que ocurrirán entre la roca y el agua de lluvia para conocer cómo el agua natural va adquiriendo su composición química, procesos estos que determinan la calidad del agua para un uso dado.

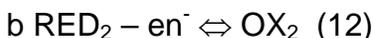
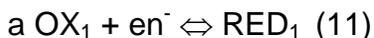
Mecanismos fundamentales

A) De cambio de electrones

Las sustancias Oxidantes son capaces de fijar electrones, mientras que las reductoras los ceden; la relación que define este equilibrio cuantitativo está dada por la siguiente ecuación:



Lo que definiría un par redox, sin embargo como los electrones no existen en estado libre en solución, para que un oxidante pueda fijar electrones, es necesaria la presencia de un reductor que sea capaz de cederlo y por consiguiente, en la práctica, es preciso contar con la actuación de dos sistemas redox para producir una reacción química.



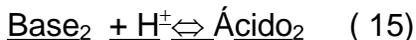
Cuantitativamente un oxidante es tanto más fuerte cuanto más fácilmente fija los electrones y su correspondiente reductor del par redox los cede tanto menos fácilmente, es decir, cuanto más fácil de reducir es el oxidante más difícil de oxidar es el reductor dentro del par redox considerado.

B) De cambio de protones

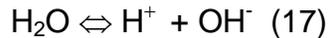
Los ácidos son sustancias químicas que tienen la capacidad de ceder protones y a su vez las bases son capaces de fijar estos protones; su relación cuantitativa está dada por la siguiente ecuación:



De todas maneras como los protones no existen en estado libre, para que un ácido pueda perder protones, hace falta la presencia de una base capaz de capturarlo precisándose en la práctica de dos sistemas ácido-base para que pueda existir una reacción, por ejemplo;



El agua puede desempeñar tanto el papel de ácido como de base de acuerdo con el siguiente par de ecuaciones:



Resultando de la suma de ambos equilibrios



de manera que, aplicando la ley de Acción de Masas encontramos:

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (19)$$

En la cual K_w es constante para una temperatura dada. A 25 °C $K_w = 10^{-14}$. Este valor, da la posibilidad cuantitativa de medir la actividad de los iones H_3O^+ mediante la introducción del concepto de pH de Brønsted el cual se fundamenta en el número de iones disociados de distinta polaridad. Su valor es igual a: $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$. El pH se define como :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (20)$$

de donde resulta que la neutralidad se alcanza a $\text{pH} = 7$.

C) De cambio de iones y de moléculas polares

Si un complejo sede una partícula, es un dador de la misma y en consecuencia tendremos $\text{Dador} \Leftrightarrow \text{Aceptor} + \text{P}$ (llamando P a la partícula considerada)

Como estas partículas generalmente cargadas, no existen en estado libre, resulta que para que un dador ceda una partícula, se precisa a su vez de la presencia de un aceptor capaz de recibirla:



En el caso que nos ocupa, el agua desempeña el papel de aceptor frente a todas las partículas, en virtud del proceso de solvatación. La fuerza de los dadores y de los aceptores esta dada por la Ley de Acción de Masas, del equilibrio correspondiente, de manera que cuanto mayor sea K , mayor será la fuerza del dador. Es por tanto el pK quien nos va a proporcionar la medida de la fuerza de los pares dador-aceptor, siendo por ende la estabilidad de los complejos, tanto menor cuanto mas fuerte sea el dador; en definitiva a mayor pK , más estable es el complejo considerado.

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 CO_2 (o de hidrogeniones) 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 (Picknett, 1977; Wigley, 1973a) o calcita 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.

D) Solubilidad de los minerales

La solubilidad de un mineral en el agua está controlada por la temperatura, presión, pH, potencial redox (Eh) y la relativa concentración de otras sustancias en la solución acuosa. En el medio ambiente natural estas variables se relacionan de manera compleja, de modo que la exacta solubilidad de un mineral en un agua natural no puede predecirse de manera exacta. No obstante, a pesar de esa complejidad las leyes químico-físicas aplicadas al agua pura pueden ser también aplicadas, dentro de determinados límites, a los sistemas naturales.

La disolución de un mineral o la precipitación a partir de una solución saturada está regida por la ley de Acción de Masas, la cual se aplica, además para otros procesos de interacción químico físicos. En general, puede formularse a partir de la expresión siguiente:



En condiciones de equilibrio,
$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (25)$$

donde:

K: Constante termodinámica de equilibrio, también denominada como constante de estabilidad, constante de disociación (reacciones de disociación química); así como constante del producto de solubilidad (reacciones de disolución).

a: Actividad química.

A y B: Compuestos reaccionantes.

C y D: Productos de la reacción.

a, b, c y d: Número de moles.

El producto de solubilidad (Kps) es un concepto químico-físico que puede ser útil para estimar la concentración de los iones disueltos en los procesos de disolución de minerales. En este caso la ecuación de equilibrio químico toma la forma:



donde:

A_aB_b: fórmula empírica del mineral.

Aplicando la ley de Acción de Masas, el producto de solubilidad queda expresado como:

$$K_{ps} = a_A^a a_B^b \quad (27)$$

La actividad de una sustancia x en general se define como:

$$a_x = \gamma_x m_x \quad (28)$$

donde:

m_x: Molalidad de la sustancia x (concentración molal).

γ_x: Coeficiente de actividad de la sustancia x.

Las concentraciones suelen ser iguales a las actividades cuando las soluciones son diluidas. Para el cálculo del coeficiente de actividad de un ion, se puede utilizar la ecuación de Debye-Hückel o la fórmula de Davis:

$$-\log \gamma_x = \frac{AZ_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + a_i^o B \sqrt{\mu}} \quad (\text{Debye-Hückel}) \quad (29)$$

$$-\log \gamma_i = AZ_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,3 \right) \quad (\text{Davis}) \quad (30)$$

donde:

γ_x: Coeficiente de actividad.

A y B: Parámetros que dependen de la temperatura.

Z_i: Valencia del ion i.

a_i^o: Diámetro eficaz del ion.

μ: Fuerza iónica.

La fuerza iónica se puede determinar por la ecuación de Lewis y Randall:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Z_i^2 m_x \quad (31)$$

La ecuación de Debye-Hückel se cumple satisfactoriamente cuando la fuerza iónica es menor de 0,1, lo que corresponde a un agua natural con mineralización alrededor de 5 000 y 8 000 ppm. Cuando μ es mayor de 0,1 y menor de 0,5 se recomienda el uso de la variante de Davis. Los coeficientes de actividad de las principales especies

constitutivas de las aguas naturales tienden a disminuir, aunque no en forma lineal, al incrementarse la fuerza iónica.

Como la constante de equilibrio varía con la temperatura, para conocer el valor del K_{ps} a la temperatura del agua se puede utilizar la expresión de Vant Hoff:

$$\frac{d \ln K_{ps}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (32)$$

donde:

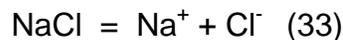
ΔH° : Entalpía de reacción.

R : Constante de los gases ideales.

T : Temperatura.

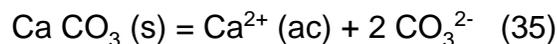
E) Disolución de minerales solubles

Cuando los productos de una reacción de disolución son todos especies iónicas, se dice que la disolución es congruente. Este es el caso de la disolución por las aguas naturales de los minerales halita, calcita, dolomita y yeso, cuyas reacciones y ecuaciones de equilibrio químico se muestran a continuación:



Halita

$$K_h = a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-} \quad (34)$$



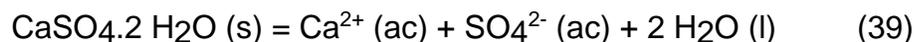
Calcita

$$K_c = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (36)$$



Dolomita

$$K_d = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}^2 \quad (38)$$



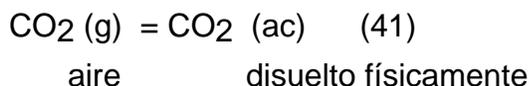
Yeso

$$K_y = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (40)$$

Equilibrio de los carbonatos

Las leyes termodinámicas han encontrado una elegante aplicación en la disolución de las calizas y dolomías, donde tienen lugar los sistemas de equilibrios $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ y $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaMg}(\text{CO}_3)_2$ respectivamente. 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 interfaces aire-agua-roca y un sistema de equilibrios químicos. Para el caso de la calcita, estos se pueden resumir de la manera siguiente:

1. Difusión del CO₂ en agua durante las precipitaciones:

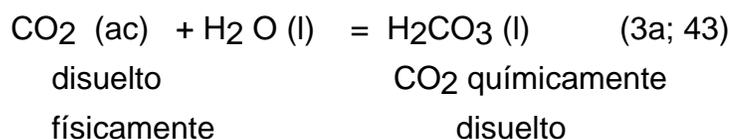


La concentración del CO₂ en el agua es función de la presión parcial del gas (pCO₂) en la atmósfera en contacto con la solución acuosa y se determina por la ley de Henry.

$$p\text{CO}_2 = D (\text{H}_2\text{CO}_3) \quad (3; 42)$$

donde: D: Coeficiente de difusión, constante para una temperatura dada.

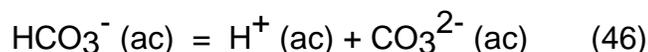
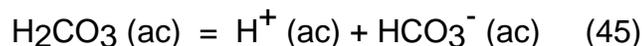
2. Formación de ácido carbónico (durante las lluvias o en la atmósfera del suelo):



La constante de equilibrio correspondiente (K_b) es:

$$K_b = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{p\text{CO}_2} \quad (44)$$

3. Disociación del ácido carbónico:

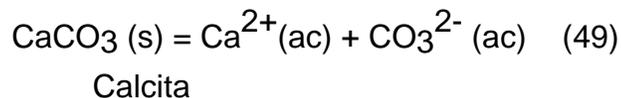


y las constantes de equilibrio son:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (47)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} \quad (48)$$

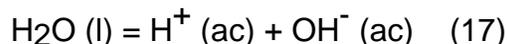
4. Disolución de los cristales de CaCO₃



En condiciones de equilibrio:

$$K_c = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (50)$$

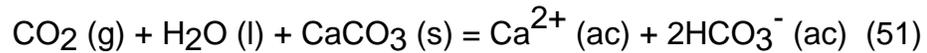
5. Disociación de la molécula de agua



donde la constante de disociación de ésta se puede observar en la ecuación 24:

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (19)$$

Al integrar las ecuaciones químicas anteriores, se obtiene la ecuación que representa la disolución de la calcita:



Calcita

Para satisfacer la condición de neutralidad eléctrica de la solución, es necesario que la suma de las cargas de los cationes sea igual a la de los aniones. En términos de concentraciones esto se puede expresar por:

$$2 m\text{Ca}^{2+} + m\text{H}^+ = m\text{HCO}_3^- + 2 m\text{CO}_3^{2-} + m\text{OH}^- \quad (52)$$

Como las concentraciones de CO_3^{2-} , H^+ y OH^- son despreciables en condiciones habituales (para un pH menor de 8,4), respecto a las de Ca^{2+} y HCO_3^- , la expresión (53) se puede reducir a:

$$2 m\text{Ca}^{2+} = m\text{HCO}_3^- \quad (53)$$

Si se desea conocer las concentraciones de las especies químicas involucradas en el sistema de equilibrios químicos, esto es CO_2 , H_2CO_3 , H^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} y OH^- es necesario resolver el sistema constituido por las ecuaciones de equilibrios químicos (42), (44), (47), (48), (19) y la de balance de carga (53). Para facilitar el tratamiento se debe adoptar que la solución es diluida, de manera que las actividades (a) son iguales a las concentraciones (m).

La concentración del ion HCO_3^- se puede calcular al despejar ésta de la ecuación (48):

$$a_{\text{HCO}_3^-} = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}}{K_2} \quad (54)$$

y la de CO_3^{2-} a partir de (50):

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_c}{a_{\text{Ca}^{2+}}} \quad (55)$$

Si se toma en cuenta la ecuación (53) y se sustituye el valor de $m\text{HCO}_3^-$ en función de $m\text{CO}_3^{2-}$, según la ecuación (54) se obtiene:

$$2a_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{K_c a_{\text{H}^+}}{K_2 a_{\text{Ca}^{2+}}} \quad (56)$$

al despejar $m\text{H}^+$ en la ecuación (56),

$$\frac{1}{a_{\text{H}^+}} = \frac{K_c}{2K_2 a_{\text{Ca}^{2+}}} \quad (57)$$

si se aplica logaritmos y se toma en cuenta que por definición $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$, queda:

$$\text{pH} = -2 \log m\text{Ca}^{2+} + \log K_2 - \log K_C \quad (58)$$

La expresión (57) corresponde a la ecuación teóricas mediante la cual se confecciona el diagrama de Tillman-Trombe (Fagundo et al, 1996). Este diagrama (Fig. 2) puede ser usado para el cálculo de la agresividad de las aguas cársicas.

Formación de iones complejos o pares iónicos

En el proceso de disolución de los minerales por las aguas naturales, además de los iones libres comúnmente conocidos (HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+), se originan en cantidades muy pequeñas los denominados iones complejos y pares iónicos: CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 , MgHCO_3^+ , MgCO_3^0 , NaCO_3^- , NaHCO_3^0 , CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , NaSO_4^- , HSO_4^- y otros. A pesar de su pequeña concentración, cuando no se consideran en los cálculos cuantitativos de la agresividad de las aguas cársicas se pueden cometer errores.

El cálculo de las concentraciones de los iones complejos y pares iónicos relacionados con los sistemas $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ y $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaMg}(\text{CO}_3)_2$, se puede realizar mediante métodos numéricos (Alvarez y Fagundo, 1999). Para ello es necesario tomar en consideración un sistema de ecuaciones de equilibrio químico, que contemple tanto los iones libres como los iones complejos o pares iónicos, estos últimos se relacionan a continuación:

$$K_3 = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CaHCO}_3^+}} \quad (59)$$

$$K_4 = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{CaCO}_3^0}} \quad (60)$$

$$K_5 = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{MgHCO}_3^+}} \quad (61)$$

$$K_6 = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{MgCO}_3^0}} \quad (62)$$

$$K_7 = \frac{a_{\text{Na}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{NaCO}_3^-}} \quad (63)$$

$$K_8 = \frac{a_{Na^+} a_{HCO_3^-}}{a_{NaHCO_3^o}} \quad (64)$$

$$K_9 = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4^o}} \quad (65)$$

$$K_{10} = \frac{a_{Mg^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{MgSO_4^o}} \quad (66)$$

$$K_{11} = \frac{a_{Na^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{NaSO_4^-}} \quad (67)$$

$$K_{12} = \frac{a_{K^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{KSO_4^-}} \quad (68)$$

$$K_{13} = \frac{a_{H^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}} \quad (69)$$

Por último, habrá que considerar, además las ecuaciones de balance de masas siguientes:

$$m Ca^{2+} \text{ total} = m Ca^{2+} + m CaHCO_3^+ + m CaCO_3^o + m CaSO_4 \quad (70)$$

$$m Mg^{2+} \text{ total} = m Mg^{2+} + m MgHCO_3^+ + m MgCO_3^o + m MgSO_4^{2-} \quad (71)$$

$$m Na^+ \text{ total} = m Na^+ + m NaCO_3^- + m NaHCO_3^o + m NaSO_4^- \quad (72)$$

$$m K^+ \text{ total} = m K^+ + m KSO_4^- \quad (73)$$

$$m SO_4^{2-} \text{ total} = m SO_4^{2-} + m CaSO_4^o + m MgSO_4^o + m NaSO_4^- + m KSO_4^- + m HSO_4^- \quad (74)$$

$$m HCO_3^- \text{ total} = m HCO_3^- + m CaHCO_3^+ + m MgHCO_3^+ + m CaCO_3^o + m MgCO_3^o + m CO_3^{2-} + m NaCO_3^- + m NaHCO_3^o \quad (75)$$

Determinación del estado de un agua natural con respecto al equilibrio

El grado en que un agua natural subsaturada con respecto a un determinado mineral es capaz de seguir disolviendo dicho mineral o precipitar en mismo a partir de una solución sobresaturada, se mide mediante los índices de solubilidad (IS) definidos por:

$$SI = \log \frac{K_{IAP}}{K_{eq}} \quad (76)$$

donde:

SI: Índice de solubilidad.

K_{IAP} : Producto de actividad iónica.

K_{eq} : Constante termodinámica de equilibrio del mineral.

Por lo general se utiliza más el logaritmo de este índice (Back et al, 1966), denominado relación de saturación. Para el caso de la calcita, la dolomita y el yeso estos índices pueden ser expresados mediante las siguientes ecuaciones:

$$RSC = \log \frac{aCa^{2+} aCO_3^{2-}}{K_c} \quad (77)$$

$$RSD = \log \frac{aCa^{2+} aMg^{2+} a^2CO_3^{2-}}{K_d} \quad (78)$$

$$RSY = \log \frac{aCa^{2+} aSO_4^{2-}}{K_y} \quad (79)$$

donde:

RSC: Relación de saturación de la calcita.

RSD: Relación de saturación de la dolomita.

RSY: Relación de saturación del yeso.

Disolución de los carbonatos en condiciones de sistemas abierto y cerrado respecto al CO₂

Si en el proceso de disolución de los minerales carbonatados por las aguas naturales existe un suministro abundante de CO₂, 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 CO₂. Si por el contrario, la disolución de los carbonatos por las aguas naturales se produce en virtud del suministro inicial de CO₂, que luego no se repone en el transcurso de la reacción, ésta se produce en condiciones de sistema cerrado respecto al CO₂. 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 (mixto) entre sistema abierto y cerrado (Fig. 3).

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

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. Así por ejemplo, si un agua natural que se encuentra saturada en calcita pasa por un terreno rico en yeso, se tendrán simultáneamente los equilibrios:

$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ (50) y $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (39), y en términos de productos de solubilidad: $K_C = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}$ (36) y $K_Y = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}$ (40). Al aumentarse la concentración (actividad) del calcio a medida que el agua se mueve sobre el terreno yesífero (39), es necesario que $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ disminuya su concentración para mantener el valor de la constante de equilibrio (36), lo cual se logra precipitando calcita (50).

Efecto salino o de fuerza iónica

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 (μ) y se produce una disminución del coeficiente de actividad. Este fenómeno se denomina efecto salino o de fuerza iónica. Así, por ejemplo, para el caso de la disolución del yeso en aguas con diferente contenido de NaCl disuelto, a medida que aumenta la concentración de NaCl en la solución, aumenta la solubilidad del mineral, a causa de que disminuye el producto de los coeficientes de las actividades de los iones calcio y sulfato $\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}}$ al incrementarse μ . Por tanto, para mantener el valor de la constante de equilibrio químico, es necesario que aumenten las concentraciones de los iones disueltos:

$$K_y = \gamma_{Ca^{2+}} m_{Ca^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}} m_{SO_4^{2-}} \quad (80)$$

Solubilidad de minerales poco solubles

Cuando se produce una interacción entre iones capaces de dar un compuesto poco soluble se origina un precipitado. Si consideramos el precipitado $BA\downarrow$ recién formado en medio acuoso, resulta que existe en solución un pequeño número de iones B^+ y A^- en equilibrio con los del sólido; es decir:



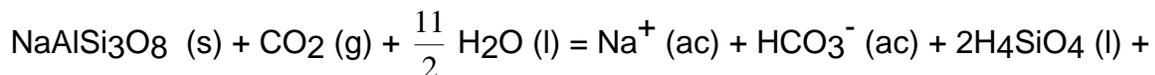
y aplicando la ley de Acción de Masas:

$$P_{SAP} = K_{BA} = a_{B^+} a_{A^-} \quad (84)$$

siendo este el producto de solubilidad de la sustancia BA. Esta magnitud es constante a una temperatura dada y su valor determinara cuantitativamente el grado de insolubilidad del producto considerado, que será tanto mayor cuanto menor sea P_s .

En realidad el fenómeno de la precipitación se halla íntimamente ligado a los mecanismos anteriores definidos respectivamente por el potencial redox, el pH o el pK.

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. La ecuación química correspondiente a la disolución incongruente de la albita, un aluminosilicato de sodio se puede expresar por:



En presencia de CO_2 el agua disuelve el mineral albita, liberando 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. Al aplicar la ley de Acción de Masas en condiciones de equilibrio químico, se obtiene:

$$K_{alb} = \frac{aNa^+ aHCO_3^- a^2 H_4SiO_4}{pCO_2} \quad (86)$$

donde:

K_{alb} : Constante del producto de solubilidad del mineral albita.

Los procesos de hidrólisis o intemperismo de los silicatos

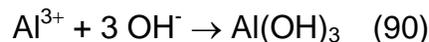
El agua presenta la característica de comportarse como ácido y como base, por lo que constituye una sustancia anfótera. Esta característica posibilita las reacciones de hidrólisis. Las reacciones de hidrólisis consisten en la reacción de los iones del agua con los iones de las sales dando lugar a electrólitos débiles, normalmente ácidos débiles y bases débiles. La hidrólisis es la reacción inversa a la neutralización entre ácidos y bases. Por lo tanto en la hidrólisis, una sal y el agua reaccionan produciendo un ácido y una base.

La alteración de la superficie característica de los silicatos, especialmente de los feldespatos y feldespatoideos es el proceso más importante de alteración en las rocas ígneas. En la hidrólisis de los silicatos, el agua actúa disociándose en sus iones hidronio y oxídrico y este proceso químico da origen a hidróxidos alcalinos y alcalinos térreos. Al mismo tiempo los hidróxidos de aluminio, el silicio y el hierro pasan en suspensión a las aguas circulantes y el porcentaje de sexquióxidos SiO_2 y Al_2O_3 y la relación entre ellos en el material final alterado es más o menos igual al de la roca original. Solamente se disgrega el edificio de cristales reduciéndose a dimensiones coloidales.

La descomposición de los silicatos también se debe al final, de forma más o menos directamente a la acción del ácido carbónico.

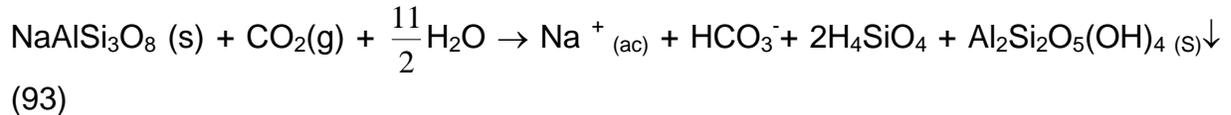
Se admite que inicialmente hay una disolución verdadera de los silicatos, pero el factor principal que determina el ataque es la acidez o la alta alcalinidad del agua y como la acidez del agua se debe fundamentalmente a la presencia del anhídrido carbónico.

Para la ortosa el proceso pudiera expresarse de la siguiente forma:



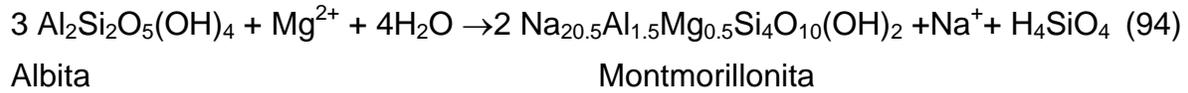
El aluminio y la sílice reaccionan entonces para producir caolinita bajo condiciones ácidas y montmorillonitas o illitas bajo condiciones básicas.

En el caso de la albita un aluminosilicato sodico el ataque ocurre a través de la siguiente reacción química.



Albita

Caolinita



Los feldespatos de potasio o sódico, la anortita, los piroxenos y la biotita dan igualmente caolinita según las siguientes reacciones:



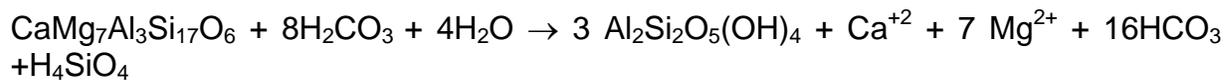
Feldespato-K

Caolinita



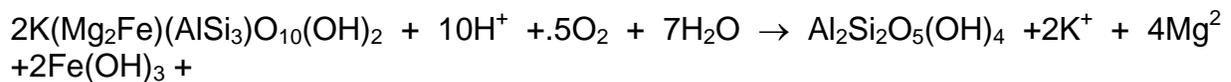
Anortita

Caolinita



Piroxeno (97)

Caolinita



$4\text{H}_4\text{SiO}_4$ (98)

Caolinita

En presencia del CO_2 el agua disuelve el mineral albita, liberando sodio, bicarbonato y ácido silícico depositando caolinita. Este proceso ocurre frecuentemente como resultado del intemperismo de las rocas graníticas.

Así los feldespatos liberan iones de potasio, sodio, calcio y sílice molecular y bastante poca sílice coloidal.

Las serpentinas están constituidas por silicatos de magnesio y de hierro, aportando a las aguas, además de los elementos relacionados anteriormente magnesio y hierro, ya que los silicatos liberan mucho menos cloruro que elementos alcalinos, notándose claramente un desbalance cloro alcalis, lo cual es un rasgo inherente y característico de las rocas cristalinas y que no debe confundirse con el desbalance que se produce debido al intercambio de bases.

Hidratación: la hidratación representa la fase inicial del ataque químico a las rocas, consiste en la penetración del agua en el sistema reticular de los cristales, formando compuestos químicos definidos. Por ejemplo tenemos la hidratación de la anhidrita, la biotita y la hemátiita.

Por lo general el ataque químico se realiza a expensa del anhídrido carbónico, solo una parte muy pequeña del CO_2 proviene del dióxido de carbono disuelto por la lluvia

del aire atmosférico en que a 0.0003, la presión del gas alcanza solo para disolver 50 mg de carbonato de calcio. Verdaderamente, casi todo el CO₂ que actúa sobre las formaciones terrestres proviene del aire del suelo cuando la combinación de los productos de la oxidación biológica y química de la materia orgánica del suelo y de la respiración de las raíces de las plantas y otros organismos vivos del suelo superior, crean una presión de CO₂ de 0.001 a 0.01. En este proceso hay que considerar también la presencia de ácidos orgánicos del suelo (húmicos y fúlvicos), el ácido sulfúrico producido por la oxidación de los sulfuros y el ácido nítrico formado en el transcurso del proceso de nitrificación.

En las aguas subterráneas comunes el contenido de bicarbonatos varía entre 180 y 550 mg/l y raramente excede de los 600 mg/l. Los valores normales se encuentran entre los 180 y 360 mg/l, es decir, corresponden a presiones de CO₂ comparables con la de los suelos cultivables.

El CO₂ es el principal agente activo en la descomposición de las rocas, aun cuando no es de despreciar la acción de los ácidos anteriormente mencionados.

La acción del CO₂ sobre la caliza se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{K_1}{K_1 K_c} a_{\text{HCO}_3^-}^2 a_{\text{Ca}^{2+}} \quad (87)$$

$$\delta = \frac{22.4}{\alpha} a_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad (88)$$

En la que δ es la presión del CO₂ y α el coeficiente de disolución del CO₂ libre en el agua. Considerando la actividad de H₂CO₃ igual a la concentración, esta queda expresada en moles de CO₂ libres disueltos en el agua en equilibrio con HCO₃⁻ y Ca²⁺, siendo estas las concentraciones en moles de dichas especies químicas y K₁, K₂ y K_c son respectivamente la primera y segunda constante de disociación del ácido carbónico y el producto de solubilidad del CaCO₃.

Reacciones de oxidación-reducción

Muchas reacciones químicas que tienen lugar en el medio acuático y en especial en el sistema de las aguas subterráneas, implican 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:



La fortaleza del par redox se mide por el potencial de oxidación-reducción o potencial redox, mediante la ecuación de Nerst:

$$E_h = E_h^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Oxidante})}{(\text{Reductor})} \quad (13)$$

donde:

E_h : Potencial de oxidación-reducción o potencial redox

E_h° : Constante que depende de la naturaleza del oxidante y del reductor y se refiere a las condiciones estándares

F : Constante de Faraday

n : Número de electrones intercambiados

Si se expresa el logaritmo en forma decimal, se obtiene:

$$E_h = E_h^\circ + 0,23 \log \frac{(\text{Oxidante})}{(\text{Reductor})} \quad (13a)$$

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

La proporción de iones presentes en solución en forma de uno u otro de los estados de oxidación-reducción se puede deducir a partir de la fórmula (14).

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:

$$pE = - \log (e) \quad (14)$$

El pE de una solución mide su tendencia oxidante o reductora. Esta magnitud está relacionada con el Eh por la expresión.

$$pE = \frac{F}{2.303RT} - Eh \quad (15)$$

A 25 °C,

$$Eh = 0.059 pE \quad (16)$$

Diagramas Eh – pH

Estos diagramas constituyen una herramienta útil que permiten mostrar las relaciones de equilibrio entre fases sólidas y líquidas presentes en un determinado estado de oxidación – reducción sobre la base de los valores del Eh o pE y el pH de la muestra analizada. En esta tesis estos diagramas son empleados para validar los resultados obtenidos por balance de masas en los sistemas Fe – O – H₂O a 25 °C.

A valores de pE altos (positivos) las especies del azufre se encuentran en forma de SO₄²⁻ y las del hierro en forma de Fe₂O₃ (que por ser insoluble en el agua es arrastrado por ésta en los sedimentos que arrastra), mientras que a valores más bajos de pE (inferiores a – 0.2 V) las especies de azufre más comunes son H₂S (pH menor de 7) y HS⁻ (pH mayor de 7) y las del hierro se encuentran en forma de FeS₂ en todo el intervalo de pH.

En la figura 3, se muestra el lugar que ocupan algunas aguas subterráneas en el diagrama de estabilidad Eh-pH.

Bibliografía

Back, W. R.N. Cherry and B.B. Hanshaw (1996). Chemical equilibrium between the water and minerals of a carbonate acuífer. Nat. Speleol. Soc. Bull., 28 (3): 119-126.

Bögli, A. (1969). CO₂ – gehalte der lift in alpine karstboden und Hohlen. 5 th. Int. Congr. Stuttgart, 28: 1-9.

Davis, S.N.,J.M. De Wies (1966)t. Hydrogeology. Edición Revolucionaria, Instituto del Libro.

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

Fagundo, J. R. (1985). Caracterización de los acuíferos mediante relaciones entre contenidos ionicos y parámetros químico – físicos. Revista CENIC Ciencias Químicas, 16 (2): 321-336.

Fagundo, J. R. y J.J. Pajón (1985). Contribución al estudio de las relaciones lineales entre contenidos ionicos y parámetros físico – químicos. Efecto de la litología , Voluntad Hidráulica, 6 (1): 12- 29.

Fagundo, J. R. (1990a). Evolución química y relaciones empíricas en Agua naturales. Efecto de los factores geológicos, hidrogeologicos y ambientales, Hidrogeología, 5:33-46.

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

Fagundo, J. R. (1996). Química del Agua Kárstica. En: Hidroquímica del Karst. Ediciones Universidad de Granada, España.

Freeze, R.A. and Cherry, J.A. (1980). Groundwater. Ed. Prentice-Hall, Englewood, Cliffs, New York.

Garrels, R.M. and Ch. L. Christ (1965). Solutions, minerals and Equilibria . Ediciones Harper and Row, Nueva York.

González, A. y S. Jiménez (1988). La protección sanitaria a los acuíferos cársicos cubanos: un problema actual. I parte, Voluntad Hidráulica 77:3-18.

Gutiérrez Días, J, y H. Travieso (1978). Características físicas y químicas de las aguas de precipitación Cubanas. Voluntad Hidráulica No. 47-48.

Gutiérrez Días, J. (1983). Recomendaciones acerca de la REDCAL y el control de la calidad del agua. Ciudad de la Habana.

Hutchinson, G.E. (1957). A treatise on limnology. Geography, Physics and Chemistry, Ed. Willey and Sons. New York.

Paces, Roques, H. (1964). Contribution a l' etude statique et cinetique des sistemas gaz carbonique – eaux carbonate, Ann Epeleol. 19 (2): 255-484.

Picknett, R.G. (1977 a). Rejuvenation of aggressiveness in calcium carbonate solutions by means of magnesium carbonate. Proceeding of the 7 th Int. Speleological Congr. Shiffield, England, 346-348.

Rovira, O. (2000). Procesos generadores de suelo. Seminario Taller Centro de Superación y Capacitación Máximo Gómez, Granma; Cuba.

Schoeller, H. (1941). L' influence du climat sur la composition chimique des eaux subterraines vadoses. Bull. Soc. Geol.Fr, 11:267-289.

Schoeller, H. (1950). Les variations de teneurs en gaz carbonique des eaux subterraines en fonction de l' altitude. C.R.As. Sc., 230:560-561.

Sutm, W. Y Morgan, J.J. (1970). Enphasizing chemical Equilibrium in Natural Water, Ed. Willey – Ineterscience, New Yrok, London,Sidney, Toronto.

Toth, . Las aguas subterráneas como agente geológico: causas, procesos y manifestaciones. Boletín Geológico Minero, Madrid: 111(4), 9-25, 2000.

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

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

Fecha: 14-07-97		Hora: 11:40
Prof. (m)	Cond. (25 °C)	Temp. (°C)
1.5	2000	26.1
2	2000	26.1
5	2450	25.4
8	2580	25.3
10	2740	25.3
12	2740	25.3
15	2740	25.4
17	2740	25.5
18	2750	25.5
20	2750	25.5
20.5	5490	25.6
21	8700	25.7
21.5	13170	25.7
22	17620	25.7
22.4	21500	25.7
23	27900	25.8
24	37400	25.8
25	42800	25.8
26	45800	25.9
30	51600	26.0
34	52900	26.0
35	53000	26.0

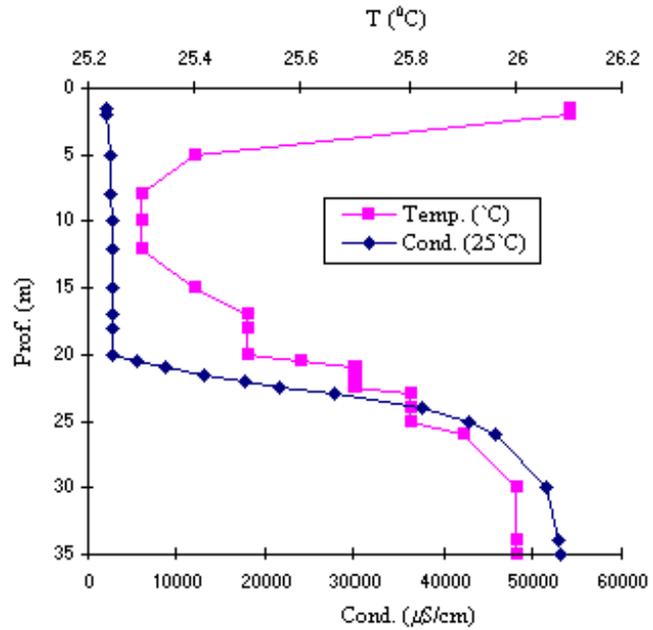


Figura 1. Variación de la conductividad eléctrica y la temperatura con la profundidad en un pozo de la Cuenca Sur de La Habana. Se aprecian tres zonas: zona de aguas dulce, zona de difusión o de mezcla de mezcla e interfaz salina.

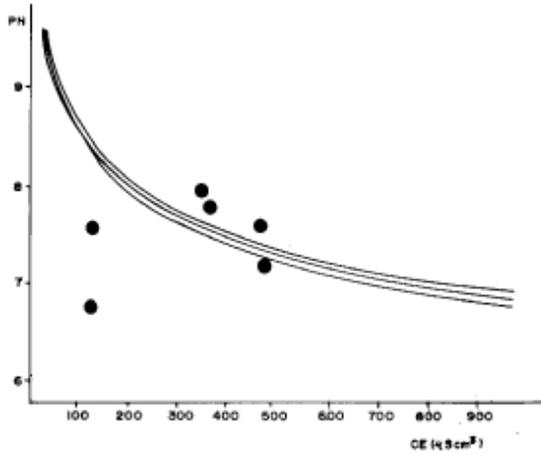


Figura 2. Diagrama de Tillman-Trombe

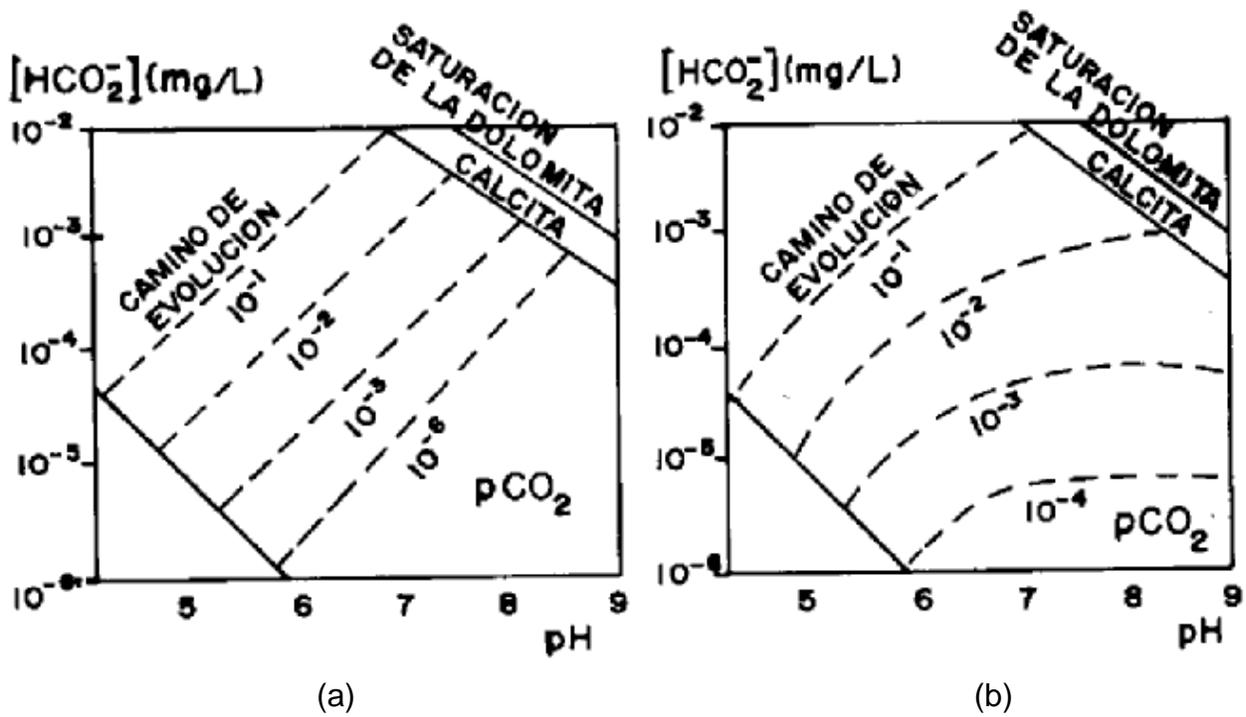


Figura 3. Contenido HCO_3^- en el agua obtenido por disolución de calcita en condiciones de : sistema abierto (a) y cerrado respecto al CO_2 (b).

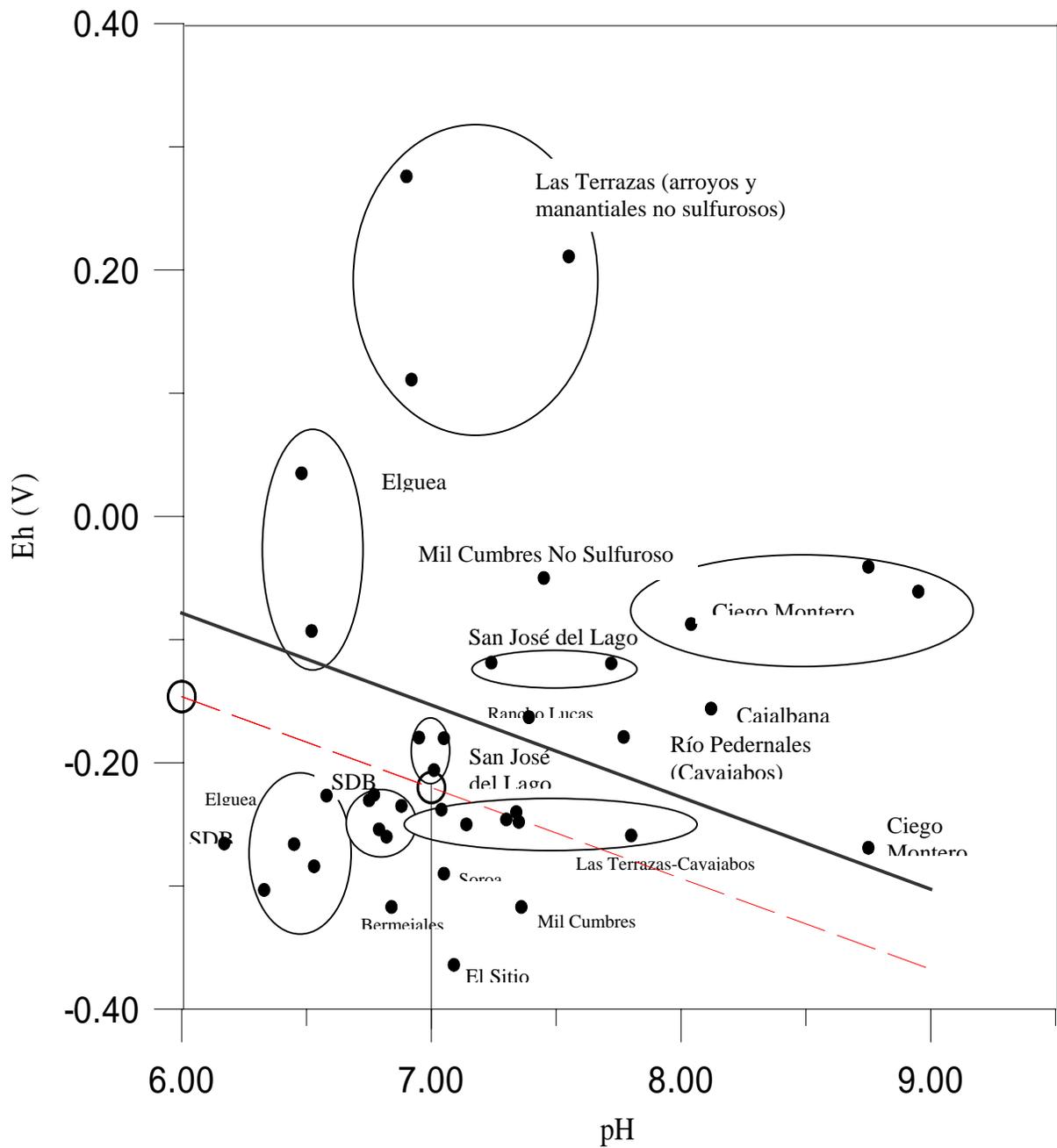


Figura 4. Relación entre el potencial redox y el pH. Aguas minerales de Cuba.

NOCIONES BASICAS DE HIDROGEOQUIMICA

Juan Reynerio Fagundo Castillo, Centro Nacional de Termalismo. MINSAP, Cuba, 2002.

Parte 2. Análisis químico y calidad de las aguas

La determinación de las propiedades químico-físicas de un agua natural o mineral, constituye una herramienta imprescindible para los hidrólogos, hidrogeólogos, carsólogos, geomorfólogos, ingenieros sanitarios y otros especialistas relacionados con el agua.

La primera fase de todo trabajo hidrogeoquímico, comprende el estudio bibliográfico y visitas de reconocimiento en el área objeto de estudio. En esta etapa también se toman muestras, las cuales se analizan con fines de orientación.

Para la aplicación de los métodos hidrogeoquímicos en el estudio de la disolución hídrica, es necesario tomar en cuenta el balance hídrico y parámetros geoquímicos que caractericen a cada sistema, relacionando el volumen de infiltración y circulación del agua con la composición química de la misma en el área de descarga del acuífero. Con ese objetivo, en la segunda fase del trabajo se seleccionan los puntos o estaciones de observación sistemática y se instalan los equipos de registro o medición necesarios para el control de las precipitaciones, los caudales y el quimismo de las aguas.

La composición química de las aguas meteóricas está controlada por los equilibrios químicos de los carbonatos y de otros minerales y varía al cabo del tiempo. Por esta razón, los análisis químicos y las mediciones de pH, así como la conductividad eléctrica deben hacerse "in situ". En muchos países, lamentablemente se acostumbra a hacer los análisis y mediciones en el laboratorio, muchas veces hasta semanas después de tomada la muestra, cuando éstas en la práctica, carecen de valor para interpretar los fenómenos de la naturaleza.

En el caso de las aguas minerales, estos equilibrios químicos son más sensibles, de ahí que debido a la manipulación de las muestras se produzcan cambios en el estado de los equilibrios y la composición química que se obtiene en el laboratorio, en muchas ocasiones, dista mucho de la que posee realmente el agua en la fuente mineromedicinal.

Otra práctica inadecuada consiste en tomar la muestra dejando una cámara de aire, lo cual favorece el escape del CO_2 y el H_2S disueltos en el agua hacia la fase gaseosa, donde estos gases son más solubles. Esto da lugar a la recombinación de iones y a la precipitación de minerales (con disminución en la conductividad eléctrica) y al aumento del pH.

Los cambios en la composición química de las muestras resultan usualmente de la pérdida de CO₂, pérdida de calcio por precipitación de CaCO₃, oxidación de H₂S a sulfato (SO₄²⁻), precipitación de dióxido de silicio (SiO₂) en forma de cuarzo o calcedonia; así como oxidación y precipitación de hierro y manganeso.

Entre los componentes que prácticamente no se afectan por el almacenamiento de la muestra se encuentran el sulfato (siempre que no haya H₂S pues es ese caso éste, al oxidarse, incrementaría el contenido de SO₄²⁻), litio, sodio, potasio, fluoruro, bromuro, yoduro y boro. Otros microconstituyentes, sin embargo, tienden al cabo del tiempo a adherirse a las paredes del frasco acusando una concentración menor a la real. Por tal razón se suele preservar parte de la muestra, mediante tratamiento con un ácido mineral como el ácido nítrico y conservación en frío antes de enviar al laboratorio.

La precisión de los análisis químicos se controla mediante diferentes métodos, entre éstos la diferencia entre aniones y cationes que no debe exceder de un cierto valor. También se suele emplear la ecuación de balance:

$$e = \frac{\sum_{i=1}^n \text{Cationes} - \sum_{i=1}^n \text{Aniones}}{\sum_{i=1}^n \text{Cationes} + \sum_{i=1}^n \text{Aniones}}$$

donde, e: Error, en %.

En aquellos casos en que el error calculado por la ecuación anterior sea superior al 10 %, se debe repetir el análisis o desechar la muestra.

Otro método útil para calcular el error del análisis consiste en la comparación entre la conductividad eléctrica real y la teórica, calculada mediante la ecuación:

$$CE_T = \sum_{i=1}^n (\alpha_i C_i S_i)^f$$

donde, CE_T: Conductividad eléctrica teórica a 25 °C.

Si: Conductividad específica equivalente de cada ion i a dilución infinita y 25 °C.

Ci: Concentración de cada ion i, en miliequivalentes por litro (meq/L).

α_i: Fracción de iones libres que aportan a la conductividad eléctrica

f: Factor exponencial empírico que depende de la concentración y del tipo de agua

Para calcular el error del análisis se puede emplear la fórmula:

$$e = \frac{CE_T - CE_R}{CE_R} \cdot 100$$

donde: CE_R: Conductividad eléctrica real a 25 °C.

Las determinaciones se consideran precisas cuando el porcentaje de error es menor de 5. En el caso de los análisis de campo, no se conocen los contenidos de los iones Na⁺ y K⁺, se calcula por diferencia entre los aniones y el resto de los cationes, y se

puede tomar $\text{Na}^+ + \text{K}^+ = \text{Na}^+$, teniendo en cuenta que en las aguas naturales $\text{Na}^+ \gg \text{K}^+$.

Hoy día, también se incluyen en las marchas analíticas aquellos indicadores de la actividad del hombre en el medio ambiente, especialmente los componentes de los ciclos del nitrógeno (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) y el fósforo (ortofosfato y fosfato total); la demanda química de oxígeno (DQO) y otras técnicas empleadas en la caracterización de aguas residuales.

Otros métodos de medición empleados en los estudios hidroquímicos son los llevados a cabo con equipos electrónicos portátiles o sistemas automatizados de registro o adquisición de datos, que miden uno o varios indicadores como: temperatura, pH, conductividad eléctrica, potencial redox, oxígeno disuelto; así como algunos iones mediante sensores y electrodos selectivos.

Representación gráfica de la composición química de las aguas minerales

La representación gráfica de los datos hidroquímicos constituye una herramienta de trabajo muy eficiente en la interpretación de las propiedades de un agua, así como para hacer comparaciones. También permite ver con facilidad el comportamiento y evolución de un agua en un territorio determinado y a través del tiempo (Fagundo, 1996).

Para la representación gráfica de los análisis de las aguas mineromedicinales son muchos los métodos propuestos, pero ninguno alcanza el ideal de expresar de manera clara y rotunda la mineralización total y la concentración porcentual en miliequivalentes de los diferentes iones, parámetros indispensables para clasificar un agua (Armijo-Castro, 1994c).

Entre los métodos gráficos más utilizados se destacan los siguientes: diagrama de barra, diagrama circular, diagrama de Stiff, diagrama triangular, diagrama vertical.

Los diagramas de barras o de columna se han empleado ampliamente por su sencillez. La composición química se puede expresar en mg/l, meq/l o % meq/l. La forma más común consiste en presentar en la columna de la derecha los tantos por ciento de los miliequivalentes de aniones en el orden Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- de arriba hacia abajo y en la columna de la izquierda, Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . (Fig. 3)

El diagrama circular expresa la composición mediante un círculo, cuyos ángulos son proporcionales a las concentraciones y sus radios o diámetros al total de sólidos disueltos, mientras que la suma de los aniones y de los cationes es igual a 180° . Constituye uno de los métodos más útiles para expresar la composición química en el mapa de una zona.

El diagrama de Stiff emplea un sistema de ejes horizontales paralelos y un eje vertical. En cada uno de estos se coloca un ion determinado. Una forma adecuada consiste en colocar en los ejes de la izquierda las concentraciones (meq/l) de los iones $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{2+} y Mg^{2+} de arriba hacia abajo y, en el mismo orden, en los ejes de la derecha, los iones Cl^- , $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, así como SO_4^{2-} . Este método permite apreciar y comparar en forma rápida los diferentes tipos de agua, cuando éstas se encuentran en cantidades limitadas. Es especialmente útil cuando se quieren

apreciar cambios en el comportamiento de un agua en determinado tiempo, por características climáticas, hidrogeológicas o efectos antrópicos.

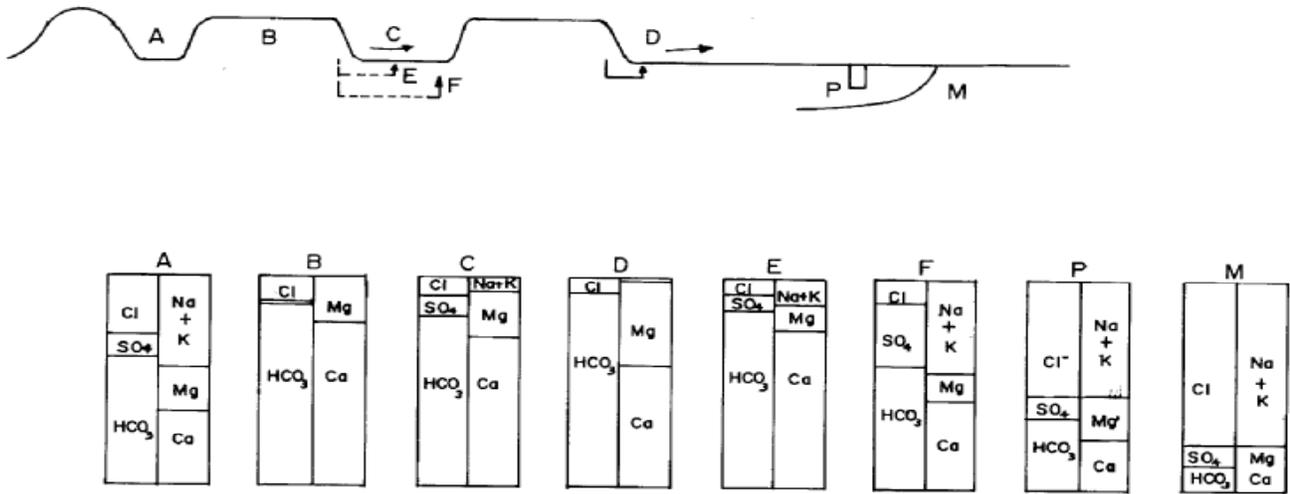


Fig. 3. Representación de la composición química de las aguas de la cuenca del río Cuyaguaje mediante diagramas de barras.

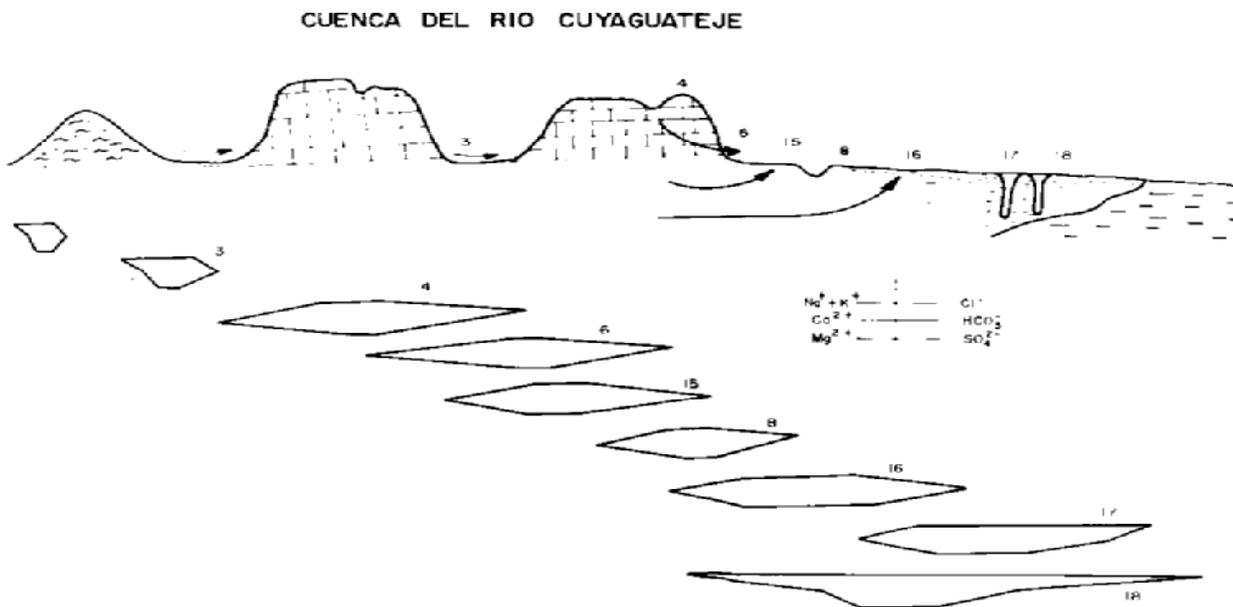


Fig. 4 Representación de la composición química de las aguas de la cuenca del río Cuyaguaje mediante diagramas de barras.

Los mapas hidrogeoquímicos ofrecen una valiosa información sobre las relaciones existentes entre el quimismo de las aguas y las condiciones geológicas, así como físico-geográficas, cuando se superponen en el mismo, la litología presente, la red de drenaje y los diagramas (circulares o de Stiff) con la composición química de las aguas (Fig. 4).

Otro método gráfico utilizado para la representación de la composición química de un agua es el de tipo triangular. El más sencillo consiste en el empleo de dos triángulos equiláteros, uno para los aniones y otro para los cationes, donde cada vértice representa 100 % de un ion particular. Schoeller ha propuesto el uso de un triángulo único, en el cual sobre los ejes se representa la concentración (% meq/l) de Cl^- y Na^+ ; $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ y Ca^{2+} ; SO_4^{2-} y Mg^{2+} . Las concentraciones aniónicas determinan un punto y las catiónicas otro. El agua queda definida por el eje que une ambos puntos.

Los diagramas triangulares de Hill y Piper tienen como ventaja en relación a los anteriores, que permiten representar un gran número de muestras en un sólo gráfico. En éstos, los triángulos de aniones y cationes ocupan los ángulos inferiores izquierdo y derecho con sus bases alineadas. La parte central del diagrama posee forma de rombo y sobre éste se proyectan los puntos de cada uno de los triángulos por medio de una recta paralela al borde superior del rombo. La intersección de estas dos rectas representa la composición del agua con respecto a una determinada agrupación de aniones y cationes (Fig. 5).

Se debe destacar las posibilidades que ofrecen los diagramas de tipo vertical en la representación gráfica de la composición química de un grupo numeroso de muestras. En estos diagramas se coloca en el eje de ordenadas la concentración (en mg/l, meq/L o % meq/L) y en el eje de las abscisas los distintos iones presentes. El más usado de estos es la variante propuesta por Schoeller, en la cual la composición química se expresa en unidades logarítmicas.

Recientemente se ha propuesto por Defrancesco (1991) un tipo de diagrama circular (Fig. 6) en el cual se representa en una escala logarítmica tanto macro como microconstituyentes y en la misma gráfica se representa la composición de la muestra estudiada y la del patrón de agua potable, mineral o de bebida envasada según la norma correspondiente (Tillán et. al, 1996).

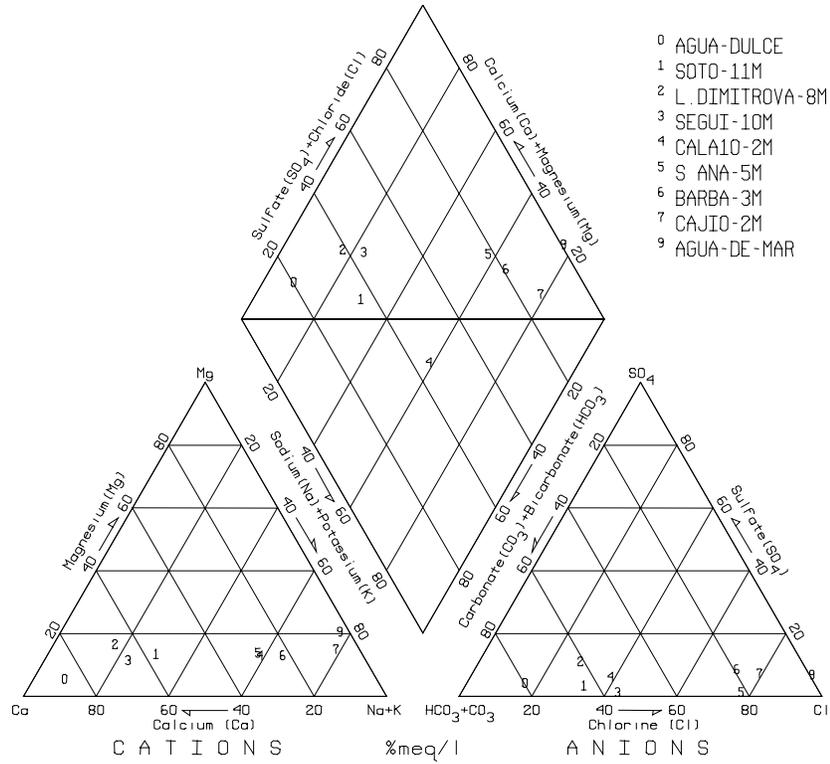


Figura 5. Diagrama de Piper-Hill-Langelier. Sector hidrogeológico Güira-Quivicán de la Cuenca Sur de La Habana

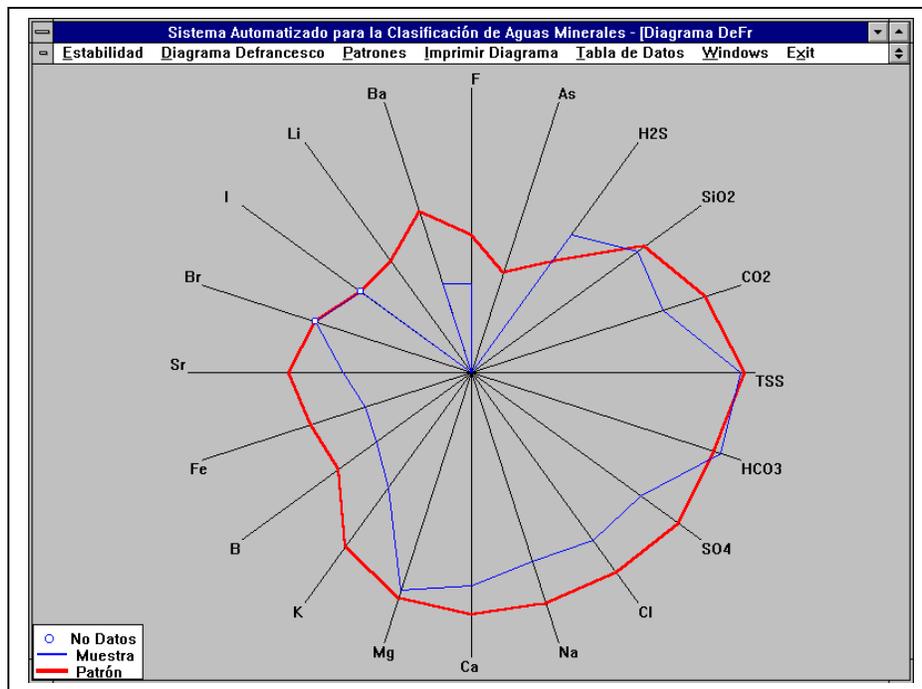


Fig. 6: Diagrama Hidroquímico Defrancesco donde se comparan los datos del pozo PH10 de San Miguel de los Baños con la Norma Cubana de Agua Mineral.

Clasificación de las aguas desde el punto de vista geológico

En forma general, las aguas naturales se han clasificado de formas distintas sobre la base de su génesis, tipo de roca asociada, sus características químico-físicas, agresividad, uso y otras propiedades.

Sobre la base de su génesis, se han clasificado de forma diferente por distintos investigadores, éstas pueden agruparse de la manera siguiente (White et al, 1963):

1. Aguas juveniles (no involucradas en la circulación atmosférica).
 - a) Magmáticas.
Otras aguas juveniles.
2. Aguas surgentes o reciclables (involucradas en la circulación atmosférica).
 - a) Aguas meteóricas.
Aguas de precipitación (lluvia o nieve).
Aguas de suelo.
Aguas subterráneas cercanas a la superficie (subsuperficiales).
 - b) Aguas oceánicas que penetran en los acuíferos.
 - c) Aguas fósiles o connatas.
De origen marino.
De origen no marino.
 - ch) Aguas metamórficas.
Aguas con alto contenido de CO₂ y boro.
Otros tipos de aguas.
3. Aguas magmáticas

Clasificación del agua por su uso

La composición química de un agua natural, en función del uso que a la misma se le da, se denomina calidad del agua, y existen una serie de normas que regulan las concentraciones permisibles que debe poseer cada elemento o indicador de calidad según los diferentes usos. Por ejemplo, las normas establecidas para que un agua se pueda utilizar para el abasto exigen un contenido despreciable de los componentes de los ciclos del nitrógeno y el fósforo. Sin embargo, para el riego las aguas deben poseer un alto contenido de los mismos.

Relacionadas con la calidad del agua, se encuentran las medidas a tomar en la colección de la muestra. García y Beato (1979) han propuesto un grupo de recomendaciones para el muestreo de aguas y el control de su contaminación.

Además de la calidad químico-física de las aguas es necesario controlar la calidad bacteriológica. La contaminación del agua por organismos patógenos se debe principalmente al vertimiento o percolación de residuales urbanos, o agroindustriales, puesto que este tipo de microorganismo no se origina en las condiciones naturales.

Antiguamente la calidad bacteriológica en ríos, lagos y aguas subterráneas, no se controlaba mediante la determinación de microorganismos patógenos, sino a través de la identificación de bacterias fecales, es decir, bacterias que subsisten

normalmente en el tracto digestivo humano. En general, se utilizaba como índice las bacterias pertenecientes al grupo coliforme. Existe una relación aproximada entre la cantidad de estas bacterias y las de tipo patógenas, tales como: salmonelas, aeromonas, seudomonas, clostridium, estafilococo y shigella.

Las aguas superficiales y subterráneas, si se atiende al carácter de su utilización, se pueden clasificar en diez grupos (Ferro, 1982):

1. Suministro rural y urbano.
2. Regadío para la producción agraria.
3. Abastecimiento para los procesos industriales.
4. Producción de energía mecánica y eléctrica.
5. Agua para fines terapéuticos.
6. Consumo mediante embotellamiento.
7. Carga, descarga y transportación.
8. Conservación de la flora y fauna silvestre.
9. Reproducción y consumo de plantas y animales acuáticos.
10. Agua para fines recreativos y culturales.

Existe una clasificación que además de las diez consideraciones anteriores, relaciona los principales parámetros químico-físicos y bacteriológicos utilizados en el control de la calidad de las aguas (Gutiérrez, 1982). Para la mayoría de los usos que se le da al agua, existen normas establecidas por el Instituto Nacional de los Recursos Hidráulicos (INRH), y el Ministerio de Salud Pública (MINSAP), organismos encargados en Cuba de velar por la preservación de la calidad del agua.

Otro método de determinar la calidad de las aguas, consiste en evaluar un determinado índice de calidad (García, 1988), que representa la suma de diferentes indicadores del deterioro de la misma, a los cuales se les da un peso diferente en dependencia de los objetivos del control.

Clasificación hidroquímica

Los criterios químico-físicos de la clasificación de las aguas naturales en general, se basan en el contenido de los iones más abundantes.

En la literatura aparecen numerosas clasificaciones que responden a diferentes objetivos (García, 1988; Catalán, 1988). De su análisis se puede considerar como más ventajosas las siguientes:

1. Clasificación de Alekine.
2. Clasificación de Shchoukarev.
3. Clasificación de Kurlov
4. Clasificación de Palmer.
5. Clasificación de Schoeller.

En Cuba se suelen utilizar para la clasificación de las aguas naturales, el método de clasificación de Kurlov, el cual toma en consideración los aniones y cationes que exceden el 20 % de meq/L, y el de Shchoukarev. que toma en cuenta un 25 % de los mismos.

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

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.

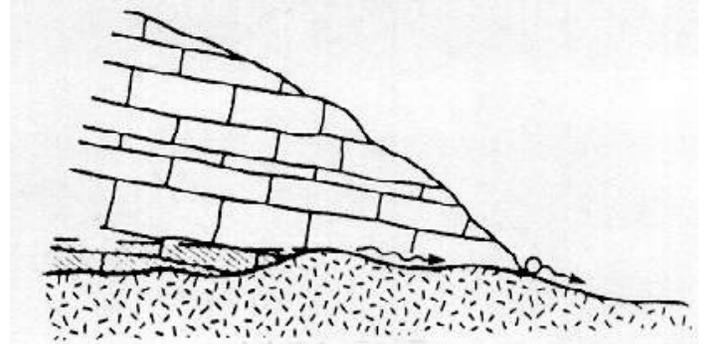
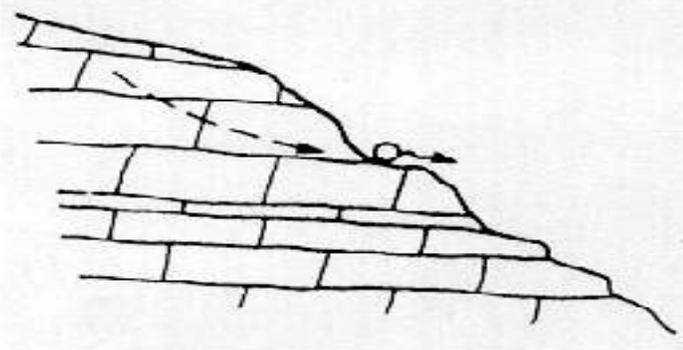
Sin embargo, en el caso de las aguas minerales, su composición por lo general no refleja las propiedades del material acuífero de la zona de alimentación, sino más bien, las características del propio acuífero confinado, de las capas confinantes y de los flujos hidrotermales.

Los factores 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. En las figuras 3 y 4 se muestran los procesos geoquímicos que originan la composición química de aguas que drenan sedimentos de tipo carbonatado y no carbonatado respectivamente.

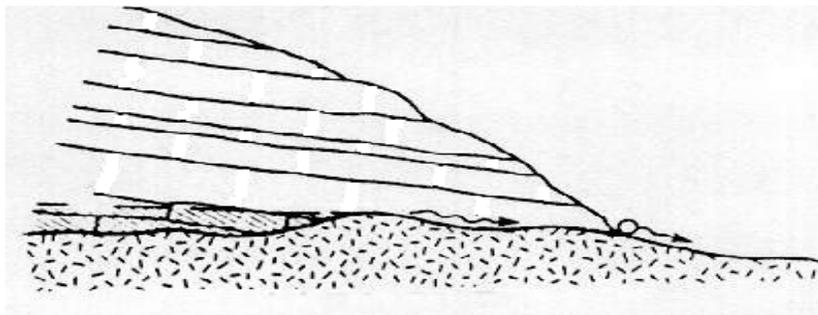
Los factores geológicos se relacionan con la litología (composición de los minerales de las rocas), el estado de yacencia de las secuencias estratigráficas, la tectónica, el agrietamiento, la textura y porosidad de las rocas, etc. La litología determina, por lo general, las facies hidroquímicas dominantes en una región determinada, es decir, el tipo de agua. Así por ejemplo, en los terrenos cársicos carbonatados las aguas suelen ser del tipo bicarbonatada cálcica. 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 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 de tipo turbulentas a través de grietas más o menos amplias. En la figura 7 se muestran diferentes formas de movimiento de las aguas subterráneas y su emergencia de acuíferos carbonatados y no carbonatados.



Zona de saturación (acuífero libre)



Circulación profunda (acuífero confinado)

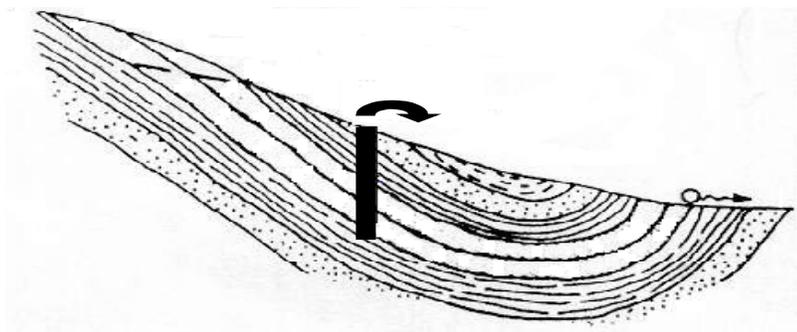


Figura 7: Movimiento del agua subterránea.

El contenido de CO_2 , la dureza y otras propiedades químico-física 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CaCO_3 , CaSO_4^{2-} y NaCl disueltos. En ocasiones aún poseen cantidades elevadas de CO_2 y H_2S , y en los manantiales por donde emergen precipita el exceso de calcita y yeso. Además 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 Frezze 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. El observó que esta evolución química en cuanto a los aniones dominantes, sigue aproximadamente las regularidades siguientes: $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$

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 cársicas 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 SO_4^{2-}

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, las mismas 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 glaciar; 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 CO₂ directamente de la atmósfera, pero en una proporción menor que la que se produce en el suelo.

Los factores microbiológicos también juegan un notable papel en el proceso de adquisición de la composición química de las aguas. Las bacterias catalizan las reacciones químicas que ocurren en el medio que de otro modo requerirían elevadas temperaturas y presiones. 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 microorganismos también están muy difundidos en las aguas naturales, incluso en condiciones de elevadas temperatura como ocurre en algunas fuentes mineromedicinales. El control de estos organismos, tanto en el suelo como en las aguas, es de gran importancia para determinar el estado de estas últimas y para su explotación en el termalismo de salud.

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 facilitará al agua su acción corrosiva. En la figura 5 se muestra el efecto de las precipitaciones sobre la conductividad eléctrica, el caudal y la composición química de un agua que emerge de una surgencia cársica.

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.

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 entre Mg^{2+} y 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 (Fig.8). 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, ofrece 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.

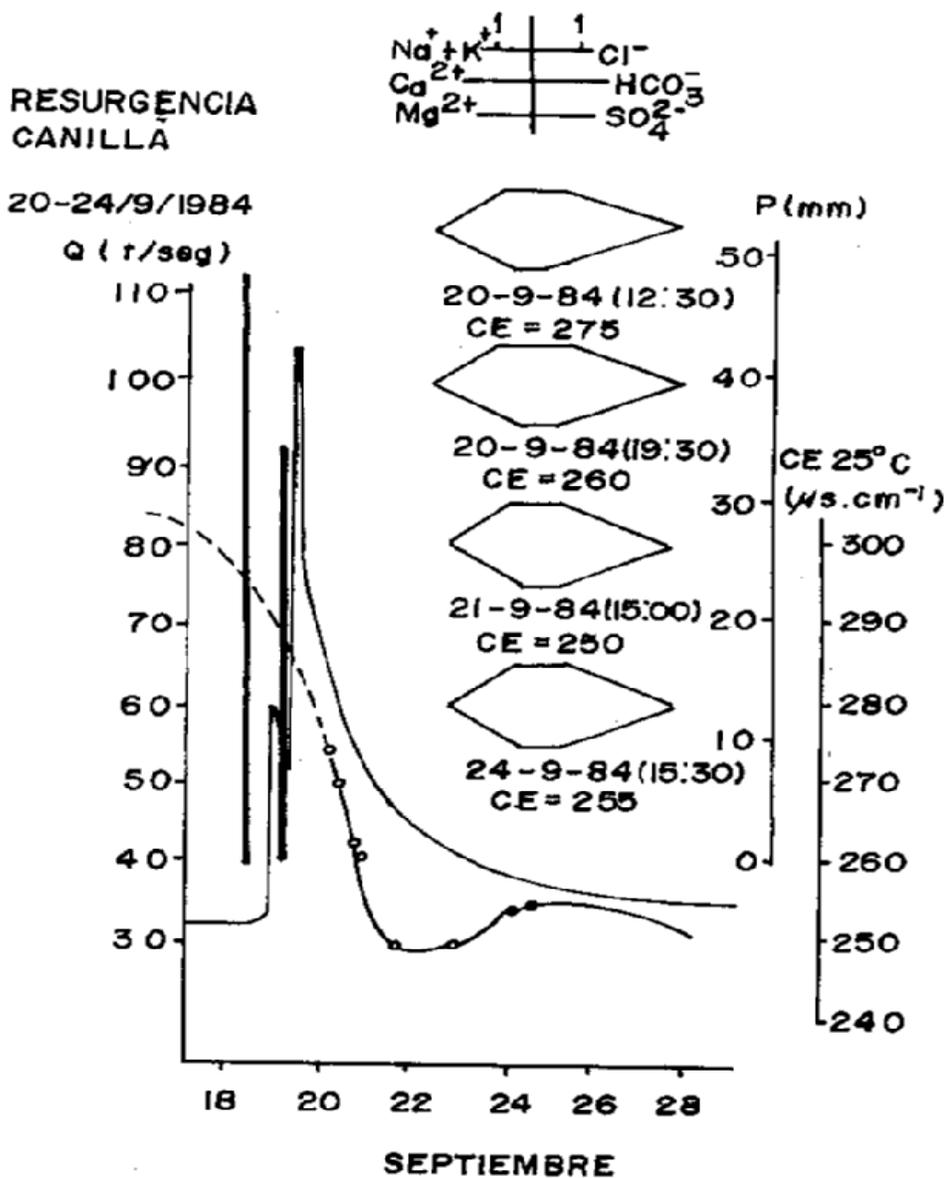


Figura 8. Variación Temporal de la conductividad eléctrica el caudal y la composición química de las aguas de un arroyo cársico.

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 una 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.

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. En las figuras 6 se muestra un agua cuya composición varía muy poco a través del tiempo, pudiéndose expresar la misma por un solo patrón hidrogeoquímico. Por el contrario, en la figura 7 se presenta el comportamiento de un agua que a través del tiempo sufre un progresivo deterioro y su composición en ese intervalo presenta varios patrones hidrogeoquímicos,

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 CO₂ 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 más grandes 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 el que se va incrementando, de manera progresiva, el contenido relativo 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, en base a 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. En las figuras 9 y 10 se presentan las variaciones temporales y patrones hidrogeoquímicos correspondientes a dos fuentes de abasto de la provincia de Pinar del Río.

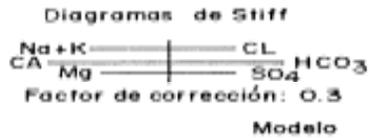
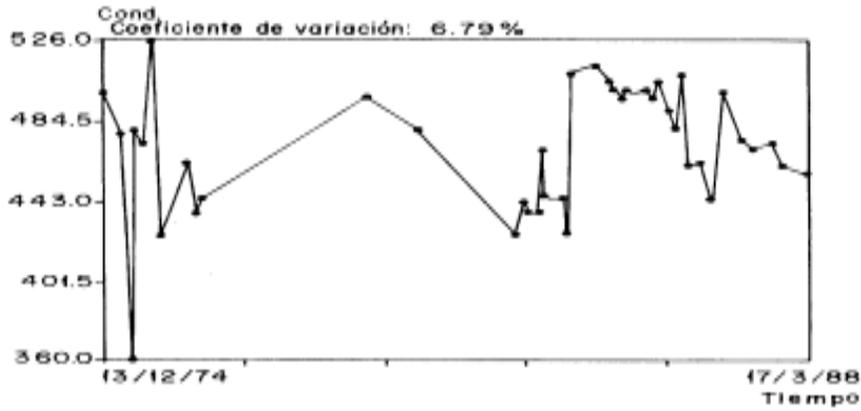


Figura 9. Variación temporal de la conductividad eléctrica y patrón hidrogeoquímico correspondiente, en las aguas de un pozo de abasto a la población en la provincia de Pinar del Río.

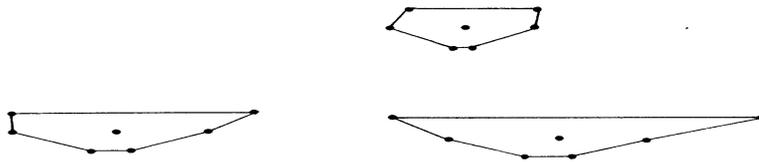
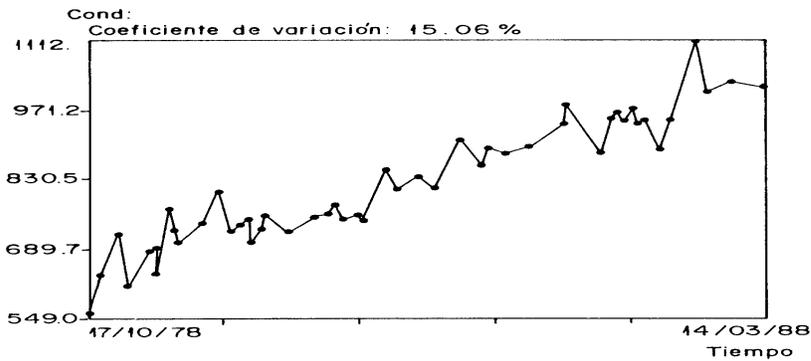


Figura 10. Variación temporal de la conductividad eléctrica y patrón hidrogeoquímico correspondiente, en las aguas de un pozo utilizado para el regadío en la provincia de Pinar del Río.

Zonas de protección y control sistemático de la calidad de las aguas

La actividad del hombre causa un deterioro progresivo de la calidad de las aguas superficiales y subterráneas. A pesar de que estas últimas son menos susceptibles a la contaminación, una vez contaminadas, se hace muy difícil restablecer su calidad original (González y Jiménez, 1988).

Con vistas a preservar la calidad de los recursos hídricos, de forma tal que se puedan utilizar racionalmente en beneficio de la economía, se han establecido zonas de protección sanitaria, como tal se denomina el área alrededor de la toma de agua, donde se establecen diferentes tipos de regulaciones con el objetivo de evitar la contaminación y hacer mínimo el riesgo de su degradación.

En los últimos años, se han llevado a cabo muchas investigaciones aplicadas en el campo de la hidrogeología, con el objetivo de establecer las zonas de protección sanitarias alrededor de las fuentes de captación de interés económico social (Dioxian, 1987; Fritz y Pavicic, 1987; Kullman, 1987 y otros).

En Cuba se han realizado, recientemente, numerosos trabajos con vistas a establecer las zonas de protección sanitarias en acuíferos cársicos (González y Jiménez, 1988; Menéndez y Guerra, 1997).y de los yacimientos de aguas minerales y mineromedicinales (Ruz Peña et al, 1993); Expósito et al, 1993; Iraola y Lugo, 1993).

La falta de cultura en relación con lo que debe ser la zona de protección de una fuente de abasto o una fuente mineromedicinal, hace que con frecuencia se construyan letrinas en la misma área en que se encuentra el pozo que se utiliza para el consumo de las personas o un manantial empleado con fines balneológicos, lo cual da lugar a que por percolación pasen a la fuente gérmenes patógenos y se requiera instalar un sistema costoso de tratamiento del agua. Esta forma de contaminación era muy frecuente en muchos pueblos de nuestro país hace algunos años e incidía de manera significativa en un alto índice de parasitismo en la población infantil. Las unidades de Salud Pública, particularmente las de Higiene y Epidemiología velan porque no se produzcan enfermedades de tipo microbiológico tanto por ingestión de aguas contaminadas como por contacto en balnearios medicinales.

Con vistas al control de la calidad de las aguas naturales, también se han elaborado políticas y sistemas de vigilancia en el INRH, mediante el registro sistemático en una red de control de calidad, de algunos indicadores de tipo químico-físico y bacteriológico. En relación a las aguas minerales, el control de su calidad se garantiza a través de la Oficina de Minerales del MINBAS, de acuerdo a lo establecido en la Ley de Minas.

Bibliografía básica

Fagundo J.R. Química del Agua Kárstica. En: Hidroquímica del Karst. Ed.: J.R. Fagundo, J.J. Valdés, J.E. Rodríguez. Univ. Granada (España), 15-119, 1995.

NOCIONES BASICAS DE HIDROGEOQUIMICA

Parte 3. características de las aguas según la naturaleza de los terrenos que atraviesan

Otilio Beato Mesa¹, Juan Reyneiro Fagundo².

¹ Instituto Nacional de Recursos Hídricos

² Centro Nacional de Termalismo Víctor Santmarina

El agua en contacto con los carbonatos

En realidad debemos considerar con carácter simultáneo todos los mecanismos descritos a la hora de definir la acción del agua meteórica sobre las rocas de la corteza, de manera que tendremos que resolver una función compleja que bajo el punto de vista químico presentaría la forma general: $f(Eh, pH, Ps, Pk)$.

De manera general para poder analizar el mecanismo de ataque por las aguas a las diferentes rocas nos es imprescindible apoyarnos en el diagrama de Goldschmidt generalizado por Rankama el cual representa bajo el punto de vista geoquímico los principales tipos de sedimentos que nos interesan a saber los hidrolizados, oxidados y precipitados.

La geoquímica de las aguas subterráneas es de una importancia considerable para la Hidrogeología, pues no basta con descubrir agua sino que esta tiene que tener la calidad deseada para los diferentes usos a que se destinen las mismas.

Por tanto el conocimiento de las leyes de la Geoquímica del agua subterránea es importante para el esclarecimiento de la composición química de las fuentes y las causas de su salinidad también ellas nos permiten acceder a una información inestimable sobre las condiciones y el movimiento de las aguas subterráneas.

El CO_2 disuelto alcanza rápidamente su punto de saturación de CO_3Ca , sin embargo, como hemos podido apreciar, la presión de CO_2 en el suelo varía solo levemente, los valores del HCO_3^- y el Ca^{2+} en el agua fluctúan en correspondencia y varían solo dentro de estrechos límites. El alcance de la solución, con otras sales que se hallan en las calizas, depende de la naturaleza de la formación. A grandes rasgos el agua en las rocas carbonatadas circula fundamentalmente, aunque no totalmente, a través de las fisuras y conductos, debido a esto la superficie de la roca expuesta al ataque es reducida considerablemente en relación con el volumen de agua circulante. Además las sales más solubles, los cloruros y sulfatos se encuentran encerrados en las rocas carbonatadas en formaciones altamente compactas o cristalinas y la falta de poros evita que el agua alcance a cualquier nivel, siendo la mayor penetración de solo unos pocos centímetros, cuando la caliza se encuentra en proceso de descomposición.

La situación cambia cuando la caliza es de alta porosidad, pero en cualquier caso, estas sales en particular sólo pueden ser disueltas después que hayan sido disueltos los carbonatos en que están retenidos. Por tanto, la composición química del agua está destinada, en cierta medida, a concordar con la de la caliza y por tanto estas

aguas serán ricas mayormente en carbonatos y en calcio. Este mismo fenómeno sucede con las aguas provenientes de dolomitas y de calizas dolomíticas.

El agua en contacto con formaciones rocosas yesíferas

El agua disuelve mas rápidamente las sales debido a la alta solubilidad de este tipo de roca. El agua que atraviesa los sedimentos yesíferos adquiere rápidamente un alto contenido de SO_4Ca llegando muy a menudo hasta alcanzar el punto de saturación y por lo general, entre los componentes acompañantes del yeso, se encuentran los cloruros una vez que se ha alcanzado la saturación del sulfato de calcio.

El incremento de sulfato sólo puede producirse a expensas de la disolución de sulfato de magnesio y es que esta sal casi siempre acompaña al yeso. Por ultimo que la cantidad de sulfato de calcio solamente puede incrementarse a expensa de la cantidad de cloruro presente en el agua debido al efecto de ion común.

El agua en contacto con margas y arcillas

El agua subterránea puede estar en contacto con margas, arcillas o esquistos; la porosidad de esta roca es a menudo bastante alta, a veces excede el 50 % con poros muy finos y por ende muy numerosos, lo cual brinda una superficie de contacto muy grande entre el agua y la roca. Estas rocas son clasificadas comúnmente como impermeables y el movimiento de las aguas subterráneas a través de ellas es bastante lento y como han mostrado los análisis químico de este tipo de material, la naturaleza coloidal de parte de sus elementos constituyentes y la finura de sus poros han permitido que las margas y las arcillas retengan grandes cantidades de sales (cloruros y sulfatos) mediante absorción o bien por los sedimentos mediante el deposito o bien del agua de mar saturada lo que en algunos casos puede representar hasta el 50 % del volumen total de sedimento. El carbonato combinado permanece al nivel ordinario pero las proporciones de cloruro y sulfato son más altas que en el agua que drena otro tipo de roca, exceptuando las de las formaciones yesíferas las cuales sobrepasan normalmente el contenido de bicarbonato. Entre los dos el sulfato es a veces el más alto y otras veces lo es el cloruro, en el primer caso existen elevados contenidos de calcio y de magnesio y en el segundo caso predomina el sodio.

Los intercambios de bases son extremadamente frecuentes cuando el agua está en contacto con rocas arcillosas, de iones calcio y magnesio por iones de sodio y de iones de sodio y magnesio por iones de calcio de arcillas calcáreas; siendo el contenido de sílice mayor con esta que con otros tipos de agua.

El agua en contacto con granito y silicatos ácidos y neutros

El agua que proviene de estas formaciones obtiene los elementos químicos mediante la descomposición de los componentes minerales de las rocas cuarcíferas, principalmente SiO_2 (trazas); la ortosa, brinda SiO_2 más potasio; las plagioclasas aportan SiO_2 , sodio y calcio; la biotita aporta potasio y hierro, y la moscovita aporta potasio. Por tanto, estas aguas tendrán grandes cantidades de sílice, metales alcalinos y calcio, así como de iones bicarbonato obtenidos del CO_2 del aire del

suelo. La razón álcali/calcio dependerá del contenido de calcio de las plagioclasas y del relativo contenido de ortosa. En los granitos ordinarios se cumple que:

$\frac{K_2O + Na_2O}{CaO} \geq 3$, de acuerdo con esta relación las aguas son predominantemente alcalinas.

Siempre le ha sido difícil a las aguas efectuar el ataque químico a las rocas graníticas debido a la naturaleza de las mismas y los elementos cedidos por ella se presentan en cantidades mínimas. Por tanto hay un sobrante de CO_2 que no pueden ser neutralizado por falta de bases que neutralicen este exceso y por tanto, las aguas serán ácidas en sus inicios hasta que pierden CO_2 y se vuelven alcalinas, siendo sus iones predominantes los elementos alcalinos. Cuando el granito es atacado por el CO_2 , se libera de la roca fundamentalmente sílice reteniendo el agua sólo pequeñas cantidades de la misma, entre 10 y 40 mg/l. Lo mismo sucede con el contenido de hierro que es el elemento que le sigue a la sílice, este sólo puede permanecer en solución en pequeñas cantidades según el grado de acidez, contenido de CO_2 y del potencial redox del agua en cuestión. El contenido de hierro en las aguas varía desde algunas décimas de miligramos hasta decenas de miligramos por litro. En la zona de Delita, en la Isla de la Juventud, se presentan aguas subterráneas hasta con 70 mg/l de hierro.

En las aguas que drenan granitos, existe una la tendencia de que sea menor el contenido de calcio y magnesio que el de sodio, y las cantidades de iones cloruro y sulfato son siempre bajas, menores de 2 mqv/l. El contenido de bicarbonato es todavía menor y por tanto el pH es bajo para todas las rocas ígneas, el agua de tales rocas tiene por lo general propiedades corrosivas.

El agua en contacto con arenas y areniscas ordinarias

Las arenas y muchas areniscas son altamente porosas. La superficie de la roca expuesta al ataque es por tanto bastante grande y el agua se apodera rápidamente de grandes cantidades de aniones y cationes, que incrementan el mayor tiempo de contacto entre el agua y la roca debido a que la velocidad de circulación del agua es mucho mas lenta en comparación con el de las rocas carbonatadas

El agua en contacto con areniscas y arenas no consolidadas

En este caso, ya que la roca está constituida casi totalmente por cuarzo, son pocos los elementos que puede disolver el agua. Por supuesto, al igual que en otros tipos de materiales, el CO_2 disuelto brinda una proporción de iones de carbonato y bicarbonato por disolución, pero este las arenas no consolidadas y las areniscas no contienen carbonatos y carecen de los iones adicionales que brinda la disolución de otras rocas; por lo cual el contenido de bicarbonato en dichas aguas es bajo: desde unos pocos miligramos hasta no más de cientos de miligramos, y debido a que las cantidades de iones de calcio y magnesio son bajas estas aguas no se encuentran saturadas, por lo cual queda un sobrante de CO_2 activo. Debido al bajo contenido de bicarbonato, estasssss agua presentan un pH (entre 5 y 6), mientras que los niveles

de cloruros y sulfatos son por lo general más bajos que en aguas de formaciones calcáreas.

El agua en contacto con basaltos y rocas ultrabásicas

Los basaltos son rocas básicas, la pérdida de sílice debido al ataque químico es menor que en los granitos y otros silicatos ácidos o neutros. El agua en contacto con los basaltos alcanza un contenido entre 10 y 30 mg/l de SiO₂ y contienen menos hierro que otras aguas de pH, concentración de bicarbonatos y potencial redox semejantes. Sin embargo los contenidos de calcio y magnesio cedidos por las rocas basálticas predominan en las aguas en contacto con dichas rocas sobre los elementos alcalinos.

El sulfato y el cloruro son por lo general bajos, al igual que el bicarbonato, aunque este último es mayor que en las aguas en contacto con el granito, por lo cual el pH es menos ácido.

Las rocas ultrabásicas al ser intemperizadas originan aguas del tipo bicarbonatadas magnesianas.

Oxidación de los sulfuros de óxidos de manganeso y hierro (férico)

Debe destacarse que la oxidación de los sulfuros produce ácido sulfúrico un poderoso corrosivo; la oxidación es mayor mientras mas cerca se este del aire atmosférico, es decir en la parte superior del suelo. En la mayoría de los casos el oxígeno no puede penetrar profundamente a medida que es consumido gradualmente durante su descenso y por tanto no hay ninguna disminución de las propiedades reductoras de la roca de fondo. El mecanismo de disolución de estos compuestos implica resolver una función del tipo $F(Ps, pH) = 0$; porque la solubilidad de estos compuestos poco solubles se ve favorecida por el pH del medio. Por ejemplo, si se trata de un sulfuro de composición MS cuyo producto de solubilidad es igual a:

$$Ps = a_{M^{+2}} a_{S^{2-}} \quad (1)$$

al disminuir el pH la concentración de sulfuro tiende a disminuir en la solución, al reaccionar con los protones para dar sucesivamente iones SH⁻ y H₂S de acuerdo con las siguientes ecuaciones de equilibrio:



a la que corresponden las siguientes constantes de equilibrio como resultado de aplicarles la Ley de Acción de mMasas:

$$\frac{a_{S^{2-}} a_{H^+}}{a_{HS^-}} = 10^{-15} \quad (4) \text{ y } \frac{a_{HS^-} a_{H^+}}{a_{H_2S}} = 10^{-7} \quad (5), \text{ de donde se puede concluir que}$$

$$\frac{a_{S^{2-}} a_{H^+}^2}{a_{H_2S}} = 10^{-22} \quad (6)$$

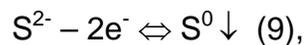
La solubilidad de los sulfuros puede medirse por la actividad del catión en la solución donde $Sol = a_{M^{+2}}$, luego sustituyendo en las diferentes ecuaciones se llega a la conclusión de que la solubilidad de los sulfuros se puede calcular a través de la siguiente ecuación:

$$(\text{Sol})^2 = a_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{\text{M}^{2+}} \left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-15}} + \frac{a_{\text{H}^+}^2}{10^{-22}} \right) = P_s \times \left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-15}} + \frac{a_{\text{H}^+}^2}{10^{-22}} \right) \quad (7)$$

$$\text{Sol} = P_s \times \sqrt{1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-15}} + \frac{a_{\text{H}^+}^2}{10^{-22}}} \quad (8)$$

siendo esta la expresión matemática que define la solubilidad de los sulfuros en función del pH.

Igualmente las propiedades redox de los sulfuros en función del pH pueden ser resueltos a través de una función del tipo $f(E, \text{pH}) = 0$. El par Redox azufre, sulfuro responde al equilibrio:



Al aplicar la ecuación de Nerst y darle valores numéricos al potencial normal E_0 se obtiene la expresión

$$E_h = 0.51 - 0.03 \log (\text{S}^{2-}) \quad (105)$$

pero como la concentración de sulfuro va disminuyendo al disminuir el pH para producir sucesivamente HS^- y H_2S y mediante las ecuaciones equilibrios y la aplicación de la Ley de Acción de Masas enunciada con anterioridad, puede llegarse a la conclusión, si conocemos la concentración total de (S^{2-}) que suponemos igual a la unidad, de que el potencial de esta solución será el potencial normal y variará en función del pH

$$E = -0.51 + 0.03 \log \left\{ 1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-15}} + \frac{a_{\text{H}^+}^2}{10^{-22}} \right\} \quad (10)$$

Actuando de la misma manera para el resto de los sistemas redox de los sulfuros se obtiene para el sistema $\text{HS}^- - 2e^- \Leftrightarrow \text{S}^0 \downarrow + \text{H}^+$ (11) <<<<<<.

$$E_h = -0.28 - 0.03 \log \frac{a_{\text{HS}^-}}{a_{\text{H}^+}} \quad (12)$$

y para el par $\text{H}_2\text{S} - 2e^- \Leftrightarrow \text{S}^0 \downarrow + 2\text{H}^+$ (13), la expresión siguiente:

$$E_h = 0.13 - 0.02 \log \frac{a_{\text{H}_2\text{S}}}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (14)$$

Con estas ecuaciones se pueden construir las gráficas E-pH, en las cuales se definen las regiones de estabilidad de cada uno de los iones y elementos considerados.

El agua en contacto con materia orgánica.

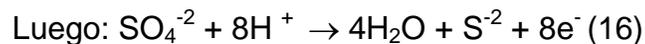
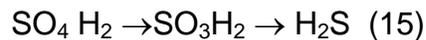
Es posible que las aguas estén en contacto con materia orgánica como puede ser turba, lignito, carbón y los hidrocarburos, estos son medios reductores que actúan sobre los sulfatos presentes en las aguas a través de los ciclos biogeoquímicos, originando como consecuencia una reducción del contenido de sulfatos y por ende de la $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ también, al compararse con aguas de similar origen.

Se produce una cantidad de H₂S que al reaccionar con el agua pasa a ácido sulfúrico lo cual hace a esta agua mucho más corrosivas. Por otro lado, al estar esta agua en contacto con materia orgánica, se produce un aumento de la cantidad de CO₂ combinado. Este último fenómeno es una consecuencia de las grandes cantidades de CO₂ libre producido por la combustión química y biológica de la materia orgánica.

Las rocas cristalinas dan un agua cuya composición es completamente distinta de las que se obtienen de formaciones sedimentarias.

Durante su trayecto hacia la zona saturada el agua sufre cambios frecuentes en su composición química, siendo los procesos más importantes los de reducción, de intercambio de bases y de concentración.

Algunas aguas subterráneas en contraste total con otras aguas surgidas de formaciones geológicas idénticas o quizás de las mismas fuentes subterráneas tienen un contenido de sulfato nulo o muy bajo y por otro lado, poseen a menudo sulfuro de hidrogeno, hidrosulfuro y hiposulfitos. Por lo general el bajo contenido de sulfato se asocia a la presencia de materia orgánica o a la presencia de algunos de los elementos reducidos señalados,. Antiguamente se pensaba que la reducción de los sulfatos se debía a la propia materia orgánica, sin embargo ahora se conoce que este proceso se realiza a expensa de las bacterias sulfato reductoras (Desulfovidrio sulfuricans),. En los procesos biogeoquímicos en que participan como agentes estos microorganismos, el donante de hidrogeno es un compuesto orgánico o inclusive hidrogeno molecular, los compuestos orgánicos son oxidados anaerobicamente por la acción de una deshidrogenasa mientras que el hidrogeno molecular es activado directamente por una hidrogenasa; y la reducción del sulfato ocurre de forma esquemática de la siguiente forma:

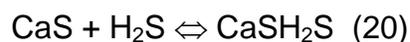
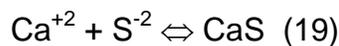
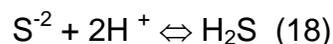


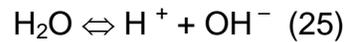
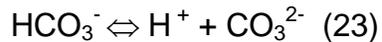
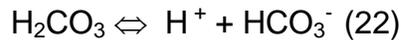
Lo que esta gobernado por la siguiente ecuación:

$$E_h = E_o + 0.0075 \log \frac{a_{\text{SO}_4} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{S}^{2-}}} \quad (17)$$

Esta reducción es acompañada por la oxidación de los compuestos orgánicos y por ende por la producción de CO₂ que a su vez producirá grandes cantidades de iones de carbonato, bicarbonato y de hidrógeno. Así la reducción de los sulfatos por un lado produce la disminución de sulfato y por otra, incrementa la cantidad de hiposulfito, sulfuro y de bicarbonato y de iones de hidrógeno y por tanto de Sulfuro de hidrógeno.

Siendo E_o igual a 0.14 a 25°C donde pueden producirse el conjunto de reacciones químicas que a continuación se relacionan:





Intercambio de bases

El agua subterránea al entrar en contacto con una variedad de sustancias que tienen la propiedad de intercambiar algunos de sus propios iones con los presentes en el agua; el poder de absorción de estas sustancias varía grandemente entre las dos formas extremas, la absorción física o la de Van der Waal en las que las fuerzas de atracción entre el absorbido y absorbente es débil y la absorción química con enlaces de valencia fuertes. De esta forma no hay solamente una fijación sobre estas superficies o el interior de estas sustancias, sino que se produzca también un intercambio de sus cationes con los del agua y por ende, existe un verdadero intercambio de bases. Hay que destacar que también puede producirse un intercambio de aniones. Entre las sustancias que se encuentran en las formaciones geológicas que pueden absorber elementos del agua subterránea o intercambiar iones con ésta se encuentran los siguientes minerales: minerales arcillosos glauconitas, zeolitas bentonitas, humus, arcillas etc.

Las arcillas y el humus tienen y ofrecen coloides cargados positivamente lo que permite el intercambio de cationes, los coloides de aluminio son positivos mientras que los del hidróxido férrico son anfotéricos según el pH del agua y por tanto pueden intercambiar indistintamente aniones o cationes.

En los minerales arcillosos como la caolinita, la haloisita, las ilitas y las cloruritas la fijación de los cationes se produce fundamentalmente en la superficie externa, por lo cual la capacidad de intercambio es baja, lo que no sucede con la montmorillonita y la vermiculita, donde se pueden producir también intercambios dentro de la superficie y por tanto, existe una fijación más extensiva en las caras de las superficies de los minerales, en estas rocas es alta la capacidad de intercambio. Se conoce que la fuerza de fijación de los cationes es inversamente proporcional al grado de hidratación del ion y que a su vez es más fuerte la fijación de los iones bivalentes que la de los monovalentes. El poder de fijación se comporta generalmente de la siguiente forma:

$\text{H} > \text{Rb} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$.

No obstante, de lo anteriormente tratado no debe esperarse que la composición química de una fuente subterránea permanezca constante desde su punto de entrada hasta el momento de su salida del acuífero. Al contrario, en la mayoría de los casos hay una evolución química precisa, pues en primer lugar se encuentra un aumento de la concentración mineral total a través de la disolución adicional de

sales. Naturalmente, el aumento en la mineralización es más apreciable a medida que la longitud del trayecto recorrido por el agua es mayor.

Como se ha visto, el contenido mineral del agua puede aumentarse a expensas de las reacciones químicas producto de la interrelación de las aguas con las rocas por donde circula o por la disolución de sales solubles en función del tiempo de contacto, lo que depende en cierta manera de la formación geológica, puesto que el cloruro de calcio se disuelve mucho más aprisa que el sulfato de calcio y la caliza cede sus elementos frente al ataque químico con mayor rapidez que las rocas ígneas. El grado de concentración química del agua está determinado no solamente por la longitud de la trayectoria y la duración del tiempo de contacto con la roca, sino también por la naturaleza de la roca. La química de las sustancias disueltas de las rocas por el agua está en función de la manera como las sustancias puedan ser disueltas o atacadas químicamente y de manera adicional de las posibilidades de que puedan ocurrir algunas reacciones secundarias, como pueden ser el intercambio de bases o la reducción de sulfatos. Como los tipos de estratos geológicos están distribuidos por zonas de sedimentación, se desprende que las áreas que almacenan aguas subterráneas pueden tener aguas de calidades semejantes, así hay algunas zonas donde el agua presenta contenido de calcio bajos. Por lo general estas áreas coinciden con regiones constituidas por rocas cristalinas o de arenas silíceas y en otras relativamente elevados estas son lugares por lo general donde abundan las rocas calizas.

En este medio la circulación del agua subterránea se hace progresivamente más lenta a medida que aumenta la profundidad bajo la superficie. En general, cuando los acuíferos están a mayores profundidades, la filtración es menor y la retención del agua puede ser más prolongada, de lo cual puede inferirse que la concentración de sales en el agua aumenta con la profundidad bajo la superficie. A medida que la profundidad aumenta la composición del componente principal del agua irá cambiando: puede variar de bicarbonato a clorurada.

A pesar de que las aguas naturales adquieren su composición química mediante un proceso complejo como los que se han discutido anteriormente, el uso de relaciones matemáticas entre la concentración iónica y la conductividad, 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; 1990 y Fagundo y Pajón, 1985).

Los cambios temporales en la composición química de las aguas se han clasificado en función del tiempo, como cambios cortos y a largo plazo (Paces, 1980). Los cambios ocurridos a corto plazo en la calidad de las aguas son los más estudiados por su posible medición. Los cambios estacionales de la composición química del agua, están determinados por las variaciones en la temperatura y el régimen de precipitación en las diferentes estaciones del año. En Cuba existen dos periodos bien definidos el seco, que se extiende desde Noviembre hasta Abril y el lluvioso que va de Mayo a Octubre

De aquí que la calidad de las aguas es una función de las características geológicas del medio por donde circulan las aguas naturales, si no existe ninguna intervención o contaminación de origen antrópico.

Disolución de soluto

Es un hecho bien conocido que el agua es un disolvente muy potente frente a muchas sustancias. Todos los compuestos iónicos cristalizados o no (sustancias de carácter polar) se disuelven en mayor o menor medida en agua, mientras que las sustancias apolares son prácticamente insolubles.

El poder de disolución del agua frente a los compuestos polares está motivado porque es un compuesto polar, su propia molécula presenta una deformación con una cierta separación entre cargas positivas y negativas. También está motivado por la elevada constante dieléctrica, como consecuencia de su polaridad, lo que le permite disolver.

Sin duda alguna, la disolución inicial de los minerales ocurre en la capa superficial del suelo la cual es por sí sola, el producto final de la acción del agua que se infiltra hasta que la misma se pone en contacto con las rocas. Durante la percolación del agua a través de la zona de aireación hay poca posibilidad de que ocurran cambios en la composición química debido a la velocidad del flujo del agua a través de esta, pero el movimiento de las aguas subterráneas en la zona saturada es más lento y por lo tanto hay tiempo para que se produzcan las reacciones entre el agua y la roca y puedan darse las condiciones para que ocurran los procesos de disolución, neutralización ácido base, intercambio de bases, hidratación, hidrólisis, oxidación reducción y fenómenos biológicos, estos últimos debido a la acción de las bacterias sobre la materia orgánica presente en las aguas. La descomposición de la materia orgánica da lugar a la formación de ácidos orgánicos y de anhídrido carbónico.

El agua subterránea obtiene su composición química fundamentalmente de su ataque contra el nivel superior de la roca madre, esto es, la capa superficial del suelo. El espesor de la denudación varía según la formación geológica y el clima. La misma en ciertas ocasiones no sobrepasa la simple corrosión superficial. Sin embargo, los fenómenos de mineralización son complejos ya que en la zona de evapotranspiración se produce un movimiento de agua hacia el acuífero debido a la infiltración y otro ascendente debido a la evapotranspiración, que provocan los fenómenos de asociación química-disolución y precipitación que determinan la composición química del agua filtrada que llega en fin al acuífero.

Se sabe que las rocas contienen soluciones salinas en sus cavidades, bien en forma de inclusiones microscópicas o macroscópicas en sus minerales según plantea Rankama y Sahama (1962). El primer estudio detenido de las cavidades microscópicas de los minerales presentes en las rocas demostró que el líquido contenido en estas cavidades, se compone de agua que lleva en disolución cloruros y sulfatos de los metales alcalinos y calcio.

Los fenómenos químicos que se producen en el suelo son fundamentalmente la disolución de sales presentes en el horizonte A y alguna disolución, aunque con precipitación en el horizonte B. Obviamente el ataque principal sobre los elementos minerales se produce en la zona de descomposición, debiendo considerarse las

precipitaciones en el horizonte B, desde el punto de vista de su efecto permanente, sólo como un fenómeno transitorio en el equilibrio dinámico.

En general el ataque principal contra los minerales se sigue desarrollando en la capa superior de la roca madre o horizonte C, el cual puede mostrar en su parte superior una considerable descomposición química y puede distinguirse una reducción de carbonato de calcio, el horizonte C se considera como roca madre no consolidada (descompuesta) que se ha formado por edafización "in situ" a expensas de la roca subyacente (roca madre sólida).

Tan pronto el agua entra en contacto con el suelo disuelve oxígeno, nitrógeno, anhídrido carbónico y amonio. En el suelo y en la zona de descomposición de la roca madre hay ciertos minerales que son siempre solubles en agua por ejemplo halita, yeso, anhidrita, calcita, dolomita y dolomitas calcáreas aunque no todas se solubilizan en igual proporción.

Procesos de formación de suelos.

Al realizar un corte vertical del suelo se pueden apreciar en el mismo una estratificación o gradación característica que abarca desde el suelo propiamente dicho hasta la roca subyacente, manteniendo las características propias de cada estrato. EL suelo es el producto final estable, de la denudación de la roca bajo los efectos del clima (agua, temperatura, viento), los agentes químicos y los agentes biológicos.

Bajo la acción de estos agentes se fragmenta la roca y se destruye la estructura cristalina de los minerales presentes en la misma liberando elementos y compuestos que pasan a las aguas subterráneas.

Los procesos exógenos (Rovira, 2000) son casi los controladores de las modificaciones producidas en la parte exterior de la corteza terrestre, estos procesos son: La meteorización o intemperismo, estos producen los cambios geoquímicos sobre la roca madre los que llevan a la destrucción de la micro y macroestructura de los minerales presentes en la roca objeto del ataque.

La meteorización es el más importante de los procesos exógenos. Se trata en realidad de un conjunto de procesos que disgregan paulatinamente la roca; dando como resultado un agregado suelto, algunos de los cuales se disuelven y otros son destruidos por cambios químicos. Este proceso se encarga de producir los cambios geoquímicos y físicos en los minerales presentes en la roca hasta reducirla a partículas finas.

EL agua es el agente principal del intemperismo al cargarse con el CO₂ y otros gases durante su paso por la atmósfera, así como de ácidos húmicos producidos por la descomposición de la materia orgánica en los horizontes bióticos de la superficie del suelo. Al interactuar con el agua se convierten en un electrolito agresivo. La fuente esencial generadora del CO₂, que el agua adquiere en su recorrido subterráneo, es sin duda alguna el suelo (Schoeller, 1941; 1950). El CO₂ de la atmósfera del suelo excede teóricamente, según Roques (1964) hasta 300 veces el del aire atmosférico.

Las mediciones realizadas por Bögli (1969) arrojaron un contenido de CO₂ en el suelo de 10.2 % que representa 291 veces más que el atmosférico.

Los agentes de la meteorización pueden agruparse en dos tipos el físico y el químico. En virtud de la acción de los microorganismos se produce la descomposición de las plantas por la actividad enzimática de las bacterias y otros microorganismos se transforma la materia orgánica en sustancias húmicas y fúlvicas, los cuales a su vez, se descomponen produciendo CO₂ y agua.

Bibliografía

Fagundo, J. R. (1985). Caracterización de los acuíferos mediante relaciones entre contenidos iónicos y parámetros químico – físicos. Revista CENIC Ciencias Químicas, 16(2): 321-336.

Fagundo, J. R. (1990). Evolución química y relaciones empíricas en Agua naturales. Estudio mediante simulación química del efecto de la litología, Voluntad Hidráulica, 82:28-37.

Fagundo, J. R. y J.J. Pajón (1985). Contribución al estudio de las relaciones lineales Ingeniería Hidráulica, 6 (1): 12-19.

Bögli, A. (1969). CO₂ – gehalte der lift in alpine karstboden und Hohlen. 5 th. Int. Congr. Stuttgart, 28: 1-9.

Paces, T. (1980). Kinetics of water systems, Geological Survey of Praga, 85-108.

Kalervo R. y TH. G. Sahama. (1962). Geoquímica.

Roques, H. (1964) Contribution a l' etude statique et cinetique des systemes gaz carbonique – eaux carbonate, Ann Epeleol. 19 (2): 255-484.

Rovira, O. (2000). Procesos generadores de suelo. Seminario Taller Centro de Superación y Capacitación Máximo Gómez, Granma; Cuba.

Schoeller, H. (1941). L' influence du climat sur la composition chimique des eaux subterraines vadoses. Bull. Soc. Geol.Fr, 11:267-289.

Schoeller, H. (1950). Les variations de teneurs en gaz carbonique des eaux subterraines en fonction de l' altitude. C.R.As. Sc., 230:560-561.

HIDROGEOQUIMICA E HIDROLOGIA ISOTOPICA

Parte 4. Hidrología Isotópica

J.R. Fagundo Castillo

La Hidrología Isotópica es una especialidad de la Hidrología que se ocupa de la aplicación de las técnicas isotópicas en los estudios hidrológicos. Puede dividirse en Hidrología Isotópica Ambiental e Hidrología Isotópica Artificial (Bradley et al, 1972).

La Hidrología Isotópica Ambiental toma como base las regularidades geoquímicas que presentan los isótopos en las aguas superficiales y subterráneas debido a los procesos naturales. El empleo de estos isótopos se basa en la observación e interpretación de sus variaciones en la naturaleza y la aplicación de esos conocimientos en los problemas hidrológicos.

La Hidrología Isotópica Artificial hace uso de los isótopos radiactivos artificiales mediante su inyección en un punto definido del sistema investigado y el seguimiento de la evolución de su concentración en el tiempo y el espacio de la cuenca o acuífero. Mediante estas técnicas se puede obtener una buena descripción del sistema hidrológico estudiado.

Las técnicas isotópicas han sido utilizadas para resolver entre otros los siguientes problemas: identificación del origen de las aguas subterráneas; determinación de la edad del agua (tiempo de residencia del agua en el acuífero); determinación de la dirección y velocidad del flujo; posibles interconexiones entre diferentes acuíferos y entre éstos y ríos o lagos, así como determinación de la porosidad, trasmisividad y dispersividad locales en un acuífero.

HIDROLOGÍA ISOTÓPICA AMBIENTAL

La Hidrología Isotópica Ambiental puede utilizar tanto los isótopos estables como los radioisótopos. Los isótopos estables utilizados para los propósitos hidrológicos son: ^1H y ^2H (D); ^{12}C y ^{13}C ; ^{16}O y ^{18}O , ^{14}N y ^{15}N y ^{32}S y ^{34}S . Los isótopos ambientales radiactivos son: ^3H (T); ^{14}C y ^{32}Si .

La relación de los isótopos estables de los compuestos naturales puede cambiar como consecuencia de su evolución histórica y de los procesos del medio ambiente en que dichos compuestos han participado. Los isótopos ambientales radiactivos que se encuentran en la naturaleza, han sido producidos por interacción de las radiaciones cósmicas con la atmósfera y por el hombre mediante explosiones nucleares. Estos últimos se dispersan por la atmósfera e intervienen en el ciclo hidrológico a través de las precipitaciones, siendo entonces regulados por los procesos naturales.

Ley de caída de la radiactividad

Los radioisótopos sufren transformaciones por emisión de radiaciones hasta alcanzar una forma estable. La actividad del radioisótopo va disminuyendo en forma exponencial según la ecuación: $N = N_0 e^{-\lambda t}$, donde:

N: número de átomos radioactivos presentes en el tiempo t

N_0 : número de átomos radioactivos presentes al comienzo

λ : constante de caída

La velocidad de caída es única para cada radioisótopo que se describe por el tiempo de vida medio $t_{1/2}$, que es el tiempo requerido para que la radioactividad del isótopo disminuya hasta la mitad. Las unidades prácticas utilizadas en la Hidrología para medir la radioactividad son:

Curie (Ci) = $3.70 \cdot 10^{10}$ desintegraciones por segundo (d.p.s.) aproximadamente $2.22 \cdot 10^{12}$ desintegraciones por minuto (d.p.m.).

Mili Curie (mCi) = $2.22 \cdot 10^9$ d.p.m.

Micro Curie (μ Ci) = $2.22 \cdot 10^6$ d.p.m.

Pico Curie (pCi) = 2.22 d.p.m.

Tipo de radiaciones:

Alfa (α): Partícula positiva de núcleo de Helio.

Beta (β): Electrones que viajan a la velocidad de la luz.

Gamma (γ): Radiaciones electromagnéticas similares a los rayos X.

Expresión de la composición de isótopos estables.

La composición de isótopos estables en una muestra de agua se expresa en términos de desviación por mil de la relación isotópica de una sustancia de referencia. En el caso del hidrógeno y el oxígeno, el estándar de referencia (Craig, 1957) se denomina SMOG (Standard Medio de Agua Oceánica) y se expresa por

$$\delta = \frac{R - R_{muestra}}{R_{smog}} - 10^{-3} \text{‰}, \text{ donde } R = D/H \text{ ó } ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$$

Así, una muestra, el $\delta^{18}\text{O} = +5$ (ó -5) tiene un contenido de ^{18}O 5 ‰ por encima (o por de bajo) que el agua oceánica media.

Para determinación de las radiaciones isotópicas del oxígeno, el hidrógeno u otro elemento de interés, es necesario preparar la muestra en línea de vacío específicas para cada caso y determinar la relación de isótopos estables mediante Espectrometría de Masas con doble sistema de introducción de muestra y doble sistema de colección (en uno de los sistemas se introduce la muestra y en el otro el estándar).

Variación Isotópica

La diferencia de masa entre isótopos de un mismo elemento produce diferencias en sus propiedades físicas y químicas. Cuando un agua cambia su estado por evaporación o condensación tiene lugar un fraccionamiento isotópico porque los componentes isotópicos del agua HD^{18}O y H_2^{18}O tiene una presión de vapor más

baja que H_2^{16}O (ésta última molécula es más volátil que las anteriores). De ese modo, el vapor de agua producido por evaporación oceánica sufre una disminución de alrededor de 12-15 ‰ en ^{18}O y 80-120 ‰ en D con respecto al agua oceánica.

La disminución de la concentración de los isótopos estables del oxígeno y el hidrógeno depende de la presión de vapor de la relación correspondiente, la velocidad de evaporación, el intercambio de vapor de agua y de la condensación presente en el aire. Cuando el aire marino húmedo se enfría, la composición de la primera precipitación que condensa es relativamente más parecida al agua superficial de la cual ella deriva y las precipitaciones de la última etapa poseen menos isótopos pesados que el SMOG. También esta disminución de isótopos pesados es mayor mientras más continental sea la localización.

El fraccionamiento es particularmente dependiente de la temperatura. A temperaturas más bajas menor es la concentración de isótopos pesados. Este efecto produce también diferencias respecto a la latitud, de modo que existen correlaciones entre la variación de la composición isotópica y la latitud y la altura de la superficie de la tierra. Así, las precipitaciones en las altas montañas poseen menos isótopos pesados que las precipitaciones en tierras bajas. El análisis de las relaciones isotópicas en las precipitaciones muestran una correlación lineal del tipo: $\delta D = 8 \delta ^{18}\text{O} + 10$. En las aguas superficiales sujetas a evaporación ocurre una disminución de la pendiente.

Composición isotópicas en aguas subterráneas

Cuando las precipitaciones se infiltran y alimentan las aguas subterráneas, la mezcla en la zona no saturada del acuífero suaviza la variación isotópica, de modo que el agua adquiere una composición que se corresponde con la composición isotópica media de la infiltración en el área, aunque se pueden producir algunas diferencias debido al hecho de que no toda la precipitación anual se infiltra en igual proporción. Por ejemplo, a la temperatura de un determinado sitio continental, las precipitaciones del verano o el invierno se reevaporan parcial o totalmente desde el suelo antes de que tenga lugar la infiltración.

En el acuífero, la composición isotópica del agua no sufre un cambio ulterior a menos que se produzcan intercambio con el oxígeno de las rocas. Estos procesos de intercambio son por lo general muy pequeños a la temperatura normal del acuífero y sólo notable en el caso de las aguas termales (Craig, 1963).

La composición isotópica de las aguas subterráneas, se relaciona entonces con la de las precipitaciones en la región de recarga del acuífero en el tiempo en que ésta ocurre. El agua subterránea puede tener un origen antiguo, del orden de varios miles o decenas de miles de años y las condiciones climáticas de la región en el tiempo de la recarga puede ser diferente a la actual.

Las aguas subterráneas pueden ser recargadas solamente por aportes procedentes de aguas superficiales, tales como agua de ríos o lagos o por infiltración vertical de aguas estancadas. En este caso las aguas subterráneas reflejan la composición

isotópica media de los ríos o los lagos en lugar de la composición de las precipitaciones locales. Los ríos pueden coleccionar aguas que se originan de precipitaciones ocurridas en diferentes áreas, por ejemplo en regiones montañosas su contenido isotópico debe ser más bajo que las precipitaciones en zonas llanas debido al efecto de altitud.

En el caso de lagos o embalses las aguas pueden encontrarse considerablemente enriquecidas en isótopos pesados debido a la evaporación. Este enriquecimiento puede estar limitado por el intercambio con la humedad atmosférica, de modo que la magnitud del mismo es mayor cuando la evaporación es más intensa, tal como ocurre en los lagos cerrados de las regiones áridas.

ISÓTOPOS RADIATIVOS PRODUCIDOS EN LA ATMÓSFERA.

El tritio en el ciclo hidrológico.

El tritio (^3H) es el isótopo radiactivo del hidrógeno. Posee masa 3, emite una radiación β de energía máxima $E = 18.1 \text{ KeV}$ y posee tiempo de vida medio $t_{1/2} = 12.26$ años. Se produce tanto por procesos naturales como por la actividad del hombre. En forma natural se origina por acción de los rayos cósmicos con el nitrógeno y el oxígeno de la atmósfera superior a la velocidad de $0.25 \text{ átomos/cm}^2/\text{seg}$. La mayor cantidad de tritio liberado en la atmósfera tuvo lugar durante los ensayos nucleares a partir de 1953 y en menor cantidad es liberado por la actividad de la industria nuclear.

El contenido de tritio en las aguas naturales se expresa en Unidades de Tritio (U. T.) = 1 átomo de tritio por 10^{18} átomos de hidrógenos, equivalente a 7.2 dpm/litro agua ó 3.2 pCi/litro .

El contenido de tritio en las precipitaciones anteriores a 1952, en que tuvieron lugar los primeros ensayos nucleares, era del orden 10 U.T. A partir de 1952 ese contenido se elevó considerablemente hasta alcanzar 10000 U.T. durante los ensayos nucleares de 1961-1962. A partir de la moratoria establecida en 1968 el contenido de tritio atmosférico disminuyó.

Variabilidad en la naturaleza

La ocurrencia del tritio en las precipitaciones permite su utilización como marcador en el ciclo hidrológico. Su contenido varía según se encuentre en las aguas oceánicas, superficiales o subterráneas. Para su evaluación es necesario tener información de su concentración en las precipitaciones en el área de estudio. La concentración de ^3H en las precipitaciones que ocurren en un lugar determinado varía con la estación, siendo mayor al final de la primavera y durante el verano. Se ha visto también, que la concentración es mayor en los continentes que en los océanos y en el hemisferio norte respecto al hemisferio sur.

El tritio en las aguas subterráneas

El contenido de tritio de las precipitaciones es utilizado como referencia para estudiar el tiempo de resistencia del agua en el medio subterráneo y el origen de ésta última, ya que al infiltrarse el agua de lluvia cesa su equilibrio con la atmósfera exterior y su contenido va disminuyendo según la ley de caída experimental de los isótopos radiactivos. Tomemos un ejemplo reportado por Bradley et al. (1972) donde se aprecia la información que brinda el análisis del contenido de tritio en las aguas:

Contenido de ^3H en el agua subterránea Información que aporta

< 3 U. T. Se trata de un agua vieja cuya recarga ocurrió hace más de 20 años (respecto a 1972), típico de los acuíferos confinados. Los acuíferos freáticos pueden poseer bajos contenido de tritio debido a: a) muy ligera infiltración (regiones áridas o semiáridas); b) largo período de percolación (baja trasmisividad, gran profundidad del nivel freático; estratificación de edades de agua por debajo del nivel freático).

3 - 20 U.T. Se encuentra presente una pequeña cantidad de tritio de origen termonuclear lo cual indica que el agua de recarga procede fundamentalmente del primer período de los ensayos nucleares (1954-1961).

20U.T. Aguas de origen reciente.

Muestreo y análisis

La baja energía de las radiaciones β emitidas por el ^3H y los relativamente bajos niveles de concentración de las aguas subterráneas requiere del empleo de equipos de medición muy sensibles en laboratorios especializados. Por lo general es necesario realizar un proceso de enriquecimiento. Los procesos más utilizados son los de electrólisis o difusión térmica y las mediciones se realizan mediante contadores de centelleo líquido.

ISÓTOPOS DE CARBONO EN EL CICLO HIDROLÓGICO

El carbono 14 (^{14}C) es un isótopo radiactivo del carbono que emite radiaciones β con una energía máxima ($E_{\text{max}} = 156 \text{ KeV}$) y posee un tiempo de vida media $t_{1/2} = 5730$ años. Al igual que el tritio, se produce en la atmósfera superior por acción de los rayos cósmicos (neutrones), los cuales reaccionan con el nitrógeno. El carbono es oxidado a $^{14}\text{CO}_2$ y mezclado con CO_2 atmosférico. Los ensayos nucleares han añadido una considerable concentración de este isótopo en la atmósfera.

Variabilidad en la naturaleza

La relación de ^{14}C respecto al ^{12}C es constante en la materia viva que usa CO_2 en el ciclo vital y en sustancias como el agua que toma el CO_2 atmosférico y lo incorpora a su composición iónica a través del equilibrio de los carbonatos. Su composición es expresada como contenido de ^{14}C moderno, tomándose como referencia el año 1950. El contenido de ^{14}C moderno permanece constante tanto tiempo como el material permanece en equilibrio con la reserva atmosférica, pero disminuye cuando deja de tener contacto con la misma, tal como sucede con el agua cuando alcanza la zona de aireación. A partir de ese momento la concentración de ^{14}C decrece de

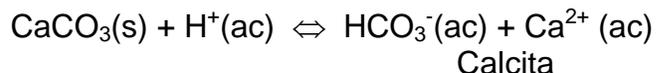
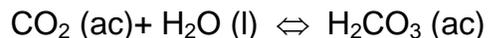
acuerdo a la ley de caída exponencial y ese contenido es una medida del tiempo transcurrido desde que el agua alcanzó la zona no saturada del acuífero. A partir de 1953, debido a las detonaciones nucleares, una considerable cantidad de ^{14}C se ha añadido a la reserva atmosférica, de modo que actualmente el nivel de ^{14}C es mucho mayor que el “moderno”.

Bases de la datación de carbono-14 en las aguas subterráneas

Para calcular el tiempo de residencia del agua en un acuífero mediante ^{14}C es necesario tener en cuenta las diferentes formas químicas del carbono en las aguas subterráneas y las diferentes interacciones que tienen lugar en ese medio. El carbono está presente en e agua subterránea en forma de CO_2 disuelto, HCO_3^- y CO_3^{2-} y la concentración relativa de éstos depende del pH. A valores de pH normalmente presentes en las aguas subterráneas (6 - 7) esta última es muy escasa, siendo necesario considerar sólo las dos primeras.

El contenido de CO_2 atmosférico incorporado directamente de la atmósfera es relativamente pequeño, menos 1.2 mmoles/litro. La mayor parte del CO_2 es de origen biogénico; en el proceso de respiración y descomposición de las plantas se produce una cantidad apreciable de CO_2 , el cual es arrastrado por las precipitaciones y se infiltra en la zona no saturada del acuífero donde interactúa con los carbonatos formando así una cantidad considerable de HCO_3^- que no es de origen biogénico.

Estas reacciones pueden representarse mediante una serie de ecuaciones químicas :



Sin embargo, el carbono oxigenado a partir de las calizas en forma de calcita (CaCO_3) no contiene por lo general ^{14}C , de modo que el agua que llega al nivel freático contiene carbono disuelto en forma de CO_2 (H_2CO_3), HCO_3^- y CO_3^{2-} , con un contenido de ^{14}C inferior al contenido de carbono presente en el CO_2 atmosférico y el carbono biogénico. Por lo general el contenido de ^{14}C en el agua subterránea varía entre 50 a 90 % del contenido de carbono-14 “moderno” en el material vivo.

Estas consideraciones se toman en cuenta en los cálculos de la concentración de carbono-14 de las aguas subterráneas, para lo cual se han elaborado algoritmos matemáticos. Algunos métodos toman en consideración las relaciones $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del CO_2 biogénico y de los carbonatos (la abundancia media de $^{12}\text{C} = 98.9\%$ y de $^{13}\text{C} = 1.1\%$). El contenido de ^{13}C se determina por espectrometría de masas y se expresa

en $\delta^{13}\text{C}$ ‰ a partir de un estándar isotópico de referencia denominado PDB (Craig 1957)

Muestreo y análisis

El análisis de ^{14}C presenta una dificultad similar al del ^3H debido al bajo nivel de energía y concentración. Se requieren alrededor de 3-4 g de carbono. Como el agua subterránea contiene alrededor de 3.5 mmol/litro, es necesario una muestra de alrededor de 100 litros. Debido a la dificultad de trasladar tal volumen de agua, el método más usual consiste en precipitar el carbono en forma de carbonato mediante BaCl_2 en una botella plástica que posee un embudo, previo ajuste del pH (pH = 9) para convertir todo el HCO_3^- en CO_3^{2-} . Por lo general se añade también un agente coagulante para facilitar la aglomeración y rápido asentamiento del precipitado. Esta precipitación debe ser completa para evitar el efecto de fraccionamiento.

El precipitado se recoge en un frasco plástico de 1 litro y se traslada al laboratorio donde se transforma en CO_2 mediante un ácido fuerte. Este gas es transformado en acetileno con hidruro de litio en una línea de vacío y finalmente transformado en benceno, determinándose la actividad de ^{14}C mediante un Espectrómetro de Centelleo Líquido.

Costo aproximado de los análisis isotópicos

Los precios de los análisis isotópicos en la década del 70 eran del siguiente orden : ^{13}C , D ó ^{18}O = \$ 15 - 25; ^3H = \$ 50 - 100; ^{14}C = \$ 80 - 150. En esa fecha, los equipos de medición de ^3H y ^{14}C costaban alrededor de \$ 30 000 y un Espectrómetro de Masas para medir isótopos estables, aproximadamente el mismo precio. En estos precios no se incluían los costos de las correspondientes líneas de vacío. Actualmente estos precios se han aumentado.

Silicio-32

La vida media del ^{32}Si es de aproximadamente 600 años. Llena el lapso entre 5568 años de ^{14}C y 12.26 años de ^3H , lo cual le confiere una aplicación potencial para propósitos hidrológicos. El silicio-32 es un isótopo radiactivo producido por los rayos cósmicos. Por descomposición del argón en la atmósfera superior es oxidado a $^{32}\text{SiO}_2$ incorporándose al ciclo hidrológico a través de las precipitaciones. Debido a su baja actividad en las aguas (menos de 0.03 d.p.m./t) se requiere gran cantidad de muestra para su análisis, del orden de 1-5 t.

OTROS ISÓTOPOS RADIATIVOS PRESENTES EN LAS ROCAS Y LAS AGUAS NATURALES.

Numerosos radioisótopos están presentes en cantidades trazas en las rocas y minerales de la tierra, entre ellos los denominados isótopos primarios ^{40}K , ^{87}Rb , ^{232}Th , ^{235}U y ^{238}U . Mediante estos isótopos se ha establecido la edad del planeta. Algunos de sus productos de desintegración son también radiactivos. Los productos hijos de mayor interés en la hidrología son ^{222}Rn y ^{226}Ra . En el proceso de desintegración se originan partículas α , por lo que una cantidad apreciable de He es también liberado.

La mayor aplicación de estos isótopos en estudios hidrogeológicos están relacionados con el uso del agua en el abasto público, pues se han detectado algunas fuentes contaminadas por el hombre que presentan concentraciones que exceden a los máximos permisibles en las normas de potabilidad.

Radón

El Radón es un gas noble que posee 12 isótopos de corta vida media, siendo el más importante el ^{222}Rn con un $t_{1/2} = 3.8$ años. Este gas se produce por desintegración del ^{226}Ra presente en las rocas.

Debido al lento movimiento de las aguas subterráneas y al corto tiempo de vida media del radón, se establece un equilibrio entre éste y el radio presente en las rocas locales, y en contacto con la atmósfera el gas se escapa gradualmente. Este comportamiento ha permitido su utilización para localizar puntos de descarga de aguas subterráneas en arroyos, fugas a lo largo de las fallas desde sitios profundos con alta concentración de Rn, etc. La variación de este gas en las lluvias ha permitido establecer el origen de las precipitaciones en algunas localidades. Por ejemplo, en la India se determinó que las lluvias monzónicas no procedían del océano Indico como se pensaba, sino del Mediterráneo. El contenido de Rn en aguas subterráneas normales es del orden de 1.0^{-7} a 3.10^{-5} $\mu\text{Ci/ml}$. Los valores máximos encontrados están entre 5.10^{-5} a 4.10^{-4} $\mu\text{Ci/ml}$.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN DE ISÓTOPOS ESTABLES

Interconexión entre lagos y aguas subterráneas

El oxígeno-18 fue utilizado para determinar si el lago Bracciano (Italia Central) recargaba al acuífero freático situado entre 15 - 20 m por debajo de la superficie del lago. Los análisis de un gran número de muestras demostró que la composición isotópica del agua subterránea era uniforme, con un valor medio de $\delta^{18}\text{O} = -6.0$ ‰, lo cual permitía establecer que no era significativo el aporte del lago, cuya composición isotópica era de $\delta^{18}\text{O} = +0.6$ ‰ (Gonfiantini et al., 1962).

En la región de Antalya (Turquía), existen varios manantiales cársicos, los cuales se pensaba que eran alimentados por un lago interior situado en una meseta al norte de las Montañas Taurus, pues se conocía que en el lago existían pérdidas a través de sumideros y fracturas. La fracción de agua perdida en este lago fue evaluada tomando como base los estudios isotópicos realizados en la región. Los análisis de ^{18}O y D en las aguas pusieron de manifiesto no sólo que la contribución del lago era despreciable, sino que el área de recarga de los manantiales se encontraba al sur de las Montañas Taurus (Dincer y Payne, 1971).

Finalmente, mediante el empleo de los isótopos D, ^{18}O y ^3H fue posible establecer la conexión entre una serie de lagos y manantiales en Atenas.

Interconexión entre ríos y aguas subterráneas

En la región de Gorizia (Italia), los dos ríos principales Isonzo y Vipacco, que descienden desde los Alpes, poseen aguas con $\delta^{18}\text{O} = -10.5\text{‰}$. Los pozos en el acuífero libre en la misma región registran valores de $\delta^{18}\text{O} = -7.0$ a -10.4‰ , obteniéndose los valores más negativos en las proximidades del río y los más positivos a mayores distancias. Mediante el uso de estas técnicas fue posible determinar la fracción de la recarga en relación con el aporte de las precipitaciones locales.

Intercambio entre acuíferos

Un ejemplo de aplicación de las técnicas de isótopos ambientales en la solución de este tipo de problema es el caso de un gran acuífero conocido como "Continental Intercalaire" desarrollado en el Cretácico inferior, ubicado en el Sahara Oriental (Africa). Este acuífero contiene aguas con una composición isotópica estable y ausencia de ^{14}C . En la región contigua al acuífero no confinado de Grand Erg Occidental la composición de las aguas del Continental Intercalaire cambia y el contenido de ^{14}C se incrementa. Esto demuestra claramente una importante contribución del acuífero Grand Erg Occidental, cuyas aguas son relativamente recientes y la superficie piezométrica es más alta que la del otro acuífero.

Tiempo de residencia y origen de las aguas en los acuíferos

En la isla volcánica de Cheju (República de Corea) se realizaron análisis de isótopos estables y ^3H , con el objetivo de caracterizar las aguas subterráneas para determinar la naturaleza de las mismas, su grado de mezcla, el área de recarga; así como el tiempo de residencia de dichas aguas en el acuífero. A partir de un muestreo preliminar de 14 manantiales, 8 pozos y dos arroyos de diferentes partes de la isla, se seleccionaron 9 puntos para el muestreo sistemático. Se encontró que todas las aguas contenían apreciable cantidad de ^3H termoneuclear (originado después de 1954 en que comenzaron los ensayos nucleares), lo cual es indicativo de la rápida circulación de los diferentes tipos de aguas subterráneas. A partir de los valores de tritio y el contenido de los isótopos estables las aguas fueron clasificadas sobre la base de los tipos de flujo.

Los manantiales situados a mediana y elevada altitud presentaban una relativamente alta concentración de ^3H y una amplia distribución en su composición de isótopos estables. A partir de este resultado se infirió que estas aguas poseían un corto tiempo de tránsito con pobre mezcla, lo cual es coherente con la hidrogeología del área.

Por otro lado, los grandes manantiales costeros poseían mucho menor contenido de ^3H y una similar distribución de composición isotópica. A pesar de que el intervalo de tiempo cubierto por los análisis de ^3H fue relativamente corto, los resultados obtenidos asumiendo un modelo de buena mezcla en el acuífero, sugieren una fuente similar que la de los manantiales anteriores, pero con un tiempo de residencia mayor y que la recarga es sólo efectiva para precipitaciones mensuales superiores a 100 mm. El tiempo de residencia calculado fue de 2-8 años, encontrándose

asociados los mayores tiempos de residencia a las aguas que descargan desde un extenso lente de agua dulce bien mezclada.

Por último, los manantiales pequeños y los pozos cercanos a la costa este de la isla, tenían similar concentración de ^3H , pero mayor contenido de isótopos pesados, lo cual parece reflejar en parte las características de los terrenos bajos de la parte este de la isla.

Velocidad de flujo mediante ^{14}C

Un estudio desarrollado en un acuífero confinado de gran dimensión en Texas, constituye un buen ejemplo de aplicación del carbono-14 en la Hidrología. Allí se estimaron, previa corrección con ^{13}C , aguas con edades desde 0 años en la zona de recarga, hasta 3000 años en la zona de descarga. La velocidad del flujo estimada fue de 1.5 a 2 m/año, lo cual es concordante con el resultado obtenido a partir de la información hidrológica. Otro estudio parecido se desarrolló en el acuífero calizo de Ocala, en la Florida, donde también se estimaron velocidades de flujo de aguas subterráneas de un orden similar a las calculadas por métodos hidrológicos clásicos.

ISOTOPOS ARTIFICIALES EN LA HIDROLOGIA

Los isótopos artificiales pueden ser medidos en concentraciones extremadamente bajas en los laboratorios especializados y en ocasiones “in situ”, lo cual permite diseñar experimentos de campo convenientes y eficientes, ya sea tomando la muestra en el terreno y haciendo los análisis en el laboratorio o midiendo el contenido isotópico en el propio campo. Sin embargo, el uso de los radioisótopos puede producir un peligro a la salud, por lo cual, debido a las medidas de cuidado a tomar se incrementa el costo de los equipos. Además, cuando se cumple con las medidas de protección establecidas, por lo general se produce una resistencia por parte de los residentes del lugar al uso de estas técnicas. Los radioisótopos artificiales suelen utilizarse como trazadores, pero los hidrólogos prefieren emplearlos cuando no es posible el uso de otros trazadores, por ejemplo colorantes o cloruros.

Trazadores radiactivos

La selección del isótopo radiactivo depende del carácter del problema. En general se deben tomar en consideración los siguientes aspectos: el isótopo debe tener una vida comparable con la presunta duración de las observaciones. Una vida innecesariamente mayor puede producir un peligro a la salud persistente e interferir en la repetición de los experimentos; los isótopos no deben ser adsorbidos por los componentes orgánicos y minerales del acuífero. Siempre que se pueda se deben hacer las mediciones en el campo, por lo cual la emisión de partículas γ son las más comúnmente utilizadas. Los isótopos deben ser disponibles cuando y donde se requieran a un costo razonable. Los isótopos más utilizados se relacionan a continuación:

Isótopo	Forma química	Vida media	Máximo permisible		Mínima cantidad
			en agua ($\mu\text{Ci/ml}$)		en agua ($\mu\text{Ci/ml}$)
^3H U.T.)	H_2O	12.6 a	$3 \cdot 10^{-3}$		10^{-6} (300)
^{24}Na	Na_2CO_3	15.0 h	$2 \cdot 10^{-4}$		10^{-8}
^{51}Cr	Cr-EDTA	27.8 d	$2 \cdot 10^{-3}$		$8 \cdot 10^{-7}$
^{58}Co	CrCl_3	71.0 d	10^{-4}		$6 \cdot 10^{-8}$
	Co-EDTA				
^{82}Br	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	35.7 d	$3 \cdot 10^{-4}$		$2 \cdot 10^{-8}$
	NH_4Br				
^{110}Ag	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_6]$	249.0 d	$3 \cdot 10^{-5}$		$2 \cdot 10^{-8}$
^{131}I	KI	8.1 d	$2 \cdot 10^{-6}$		$8 \cdot 10^{-8}$
^{189}Au	AuCl_3	64.8 h	$5 \cdot 10^{-5}$		10^{-7}

Técnica

La técnica más usual consiste en la introducción del trazador en el pozo por vertimiento, a través de un tubo fino, del contenido de un ampolla que se rompe a la profundidad deseada, o usando un instrumento de inyección. La inyección se puede hacer a una o varias profundidades a fin de facilitar la mezcla de la solución trazadora con el agua del pozo. Después de producida la liberación y la mezcla, se mide la radioactividad con una sonda, por lo general un contador de centelleo o un contador Geiger, insertado a la profundidad seleccionada.

APLICACIONES DE LOS ISÓTOPOS ARTIFICIALES

Los isótopos artificiales se emplean para determinar características locales de los acuíferos. Las aplicaciones más comunes son:

Características físicas de los acuíferos: a) porosidad, b) trasmisividad, c) dispersividad.

Dirección y velocidad del flujo de aguas subterráneas.

Estratificación de acuíferos.

Determinación de la porosidad efectiva de un acuífero:

El principio del método de determinación de la porosidad en la zona saturada se basa en la equivalencia aproximada entre la porosidad ρ y el volumen parcial del agua s :

$$\rho = \frac{\text{volumen de huecos}}{\text{volumen total}} \quad s = \frac{\text{volumen de agua}}{\text{volumen total}}$$

Se introduce el trazador en un pozo y en un segundo pozo situado a la distancia r se bombea. Descartando la dispersión del trazador en su recorrido entre los pozos, su arribo al segundo pozo implica: $V = \pi r^2 bs$. donde:

b : grosor del acuífero.

r : distancia entre los pozos.

s : porosidad efectiva.

Para el empleo de los trazadores en este caso se requiere:

que la distancia entre los pozos sea mayor que el grosor del acuífero ($r > b$).

que la velocidad de bombeo radial sea mayor que la velocidad natural.
que el cono de dispersión en el pozo bombeado sea menor que el volumen de agua sustraída.

Trasmisividad

El coeficiente de trasmisividad, T caracteriza la capacidad de un acuífero en transmitir agua. Junto con el coeficiente de almacenamiento, la conductividad hidráulica K, el almacenamiento específico y el rendimiento específico, la trasmisividad es uno de los parámetros para caracterizar las propiedades hidráulicas básicas del acuífero. Esta se relaciona con la conductividad hidráulica K y el grosor b mediante la expresión: $T = b K$

A partir de la ecuación $V = \pi r^2 b s$, se puede demostrar que el volumen de agua bombeada, determinada después que el trazador llega al segundo pozo, es inversamente proporcional al valor de la trasmisividad. Se determina la trasmisividad de las capas del mismo acuífero mediante el empleo de pozos de inyección y uno o más pozos de observación. Entonces la trasmisividad se calcula a partir de las relaciones:

$$V_1 = \pi r_1^2 b_1 s_1 \frac{T}{T_1}$$

$$V_2 = \pi r_2^2 b_2 s_2 \frac{T}{T_2}$$

$$T_1 + T_2 = T$$

donde:

T: trasmisividad total.

T1: trasmisividad parcial en la capa 1

T2: trasmisividad parcial en la capa 2

r_1 : distancia entre el primer pozo de inyección y el pozo

r_2 : distancia entre el segundo pozo de inyección y el pozo

b_1 : grosor de la capa 1.

b_2 : grosor de la capa 2.

s_1 : porosidad efectiva de la capa 1.

s_2 : porosidad efectiva de la capa 2.

La precisión obtenida es del orden de $5 \cdot 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$.

Difusión o dispersividad

Este valor caracteriza las propiedades de mezcla del acuífero. Los trazadores radioactivos han sido empleados para calcular el coeficiente de difusión. en problemas de recarga artificial de acuíferos por aguas de pobre calidad y de vertimiento de residuales en las aguas subterráneas.

Velocidad del flujo en aguas superficiales

La medición de la velocidad del flujo es uno de los problemas básicos de la Hidrología. Debido a que se requieren consecutivas recalibraciones de los molinetes (principal medio de determinación), las mediciones de velocidad de flujo son limitadas. Cuando no se pueden emplear los molinetes debido a la turbulencia del flujo o el agua transporta materias que pueden dañar este instrumento, se suelen

usar los trazadores, que pueden ser o no radioactivos. Estos últimos se utilizan cuando los trazadores químicos son adsorbidos por las rocas o sedimentos o el agua contiene sustancias que interfieren la medición.

Entre los métodos utilizados se encuentra el de inyección a velocidad constante. Mediante este método se inyecta el trazador con una concentración C_0 a velocidad constante q en el curso de agua que posee un caudal Q . Las muestras se toman a cierta distancia en que la mezcla se hace constante, de modo que:

$$C_0 q = \int c dQ. \text{ Integrando se obtiene la expresión: } Q = \frac{C_0}{N} q$$

Considerando que la concentración es una función lineal de la actividad de la muestra, esta ecuación se transforma en:

$$Q = \frac{N_0}{N} q. \text{ Donde } N_0 \text{ y } N \text{ representan los conteos al inicio y en la sección de muestreo}$$

respectivamente. Si N_0 es muy alta, la muestra inicial se reemplaza por otra obtenida por dilución (alícuota de la muestra inicial). En este caso:

$$Q = \frac{N_0}{N} \lambda q, \text{ donde: } \lambda: \text{ factor de dilución.}$$

Velocidad de flujo en aguas subterráneas.

La velocidad de flujo en las aguas subterráneas se suele determinar a partir de la Ley de Darcy. Usando trazadores es posible medir directamente la velocidad del flujo en las aguas subterráneas. El método consiste en inyectar el trazador en el interior de un pozo. Por lo general, es necesario realizar varias mediciones en diferentes pozos a diferentes profundidades. La expresión de partida es:

$$C = C_0 e^{-\frac{V_f F t}{V}}. \text{ Integrando se obtiene: } V_f = -\frac{V}{\alpha F t} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right). \text{ donde:}$$

V_f : velocidad de filtración horizontal del agua.

V : volumen de medición (volumen del pozo en el cual tiene lugar la dilución).

F : sección transversal del volumen de medición, perpendicular a la dirección del flujo de agua subterránea.

t : intervalo de tiempo entre las mediciones de las concentraciones C_0 y C .

C_0 : concentración inicial.

C : concentración final.

α : factor de corrección debido a la distorsión de las líneas de flujo.

Conociendo la porosidad efectiva s , se puede calcular la velocidad de flujo: $v = \frac{V_f}{s}$

Si se conoce el gradiente hidráulico potencial $\frac{dh}{dx}$, entonces se puede calcular también la conductividad hidráulica o permeabilidad K aplicando la Ley de Darcy:

$$K = \frac{V_f}{\frac{dh}{dx}}$$

Dirección del flujo de agua subterránea.

La dirección del flujo de las aguas subterráneas, aplicando radioisótopos puede ser determinada con facilidad mediante técnicas de pozos múltiples si existen pozos de observación en la dirección del flujo. También puede determinarse la dirección del

flujo en un solo pozo mediante técnicas especiales para un simple pozo. En este último caso la actividad es detectada mediante una sonda especial que se orienta por medio de una vara firme. Los radioisótopos más apropiados en este tipo de problema son aquellos que son adsorbidos relativamente rápidos por los materiales acuíferos, tales como cloruro de oro-198 ($^{198}\text{AuCl}$) y cloruro de cromo-51 ($^{51}\text{CrCl}_3$), y las determinaciones de la actividad se hacen en el laboratorio. La precisión del método es de $\pm 10\%$.

Bibliografía básica

Bradley E., R.M. Brown, R. Gondiantini, B.R. Payne, K. Przewlocki, G. Sauzag, C.K, Yen, Y. Yurtsener. Nuclear techniques in ground- water hidrology, IHD. International Atomic Energy Agency., Vienna,

CASO DE ESTUDIO #1

CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA DE LOS ACUÍFEROS KÁRSTICOS DE LA CUENCA ZAPATA, MATANZAS, CUBA.

V. Ferrera ⁽¹⁾, J.R. Fagundo ⁽²⁾, I. Morell ⁽³⁾, P. González ⁽²⁾, A. Pulido-Bosch ⁽⁴⁾, M. López-Chicano ⁽⁴⁾, F. López-Vera ⁽⁵⁾.

¹ Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos; ² Centro Nacional de Investigaciones Científicas; ³ Universidad Jaume I, Castellón; ⁴ Universidad de Granada; ⁵ Universidad Autónoma de Madrid.

RESUMEN

Las aguas de la Cuenca Zapata, situada al sur de la provincia de Matanzas (Cuba) son caracterizadas desde el punto de vista hidrogeoquímico. La red de muestreo comprende 42 puntos distribuidos en tres perfiles N-S, representativos de aguas de diferente naturaleza (manantiales, surgencias costeras, pozos de abasto, pozos de investigación, corrientes superficiales, lagunas, canales, casimbas).

Los resultados hidroquímicos hasta el presente, permiten establecer algunas regularidades relacionadas con el control de los procesos hidrogeoquímicos. La zona de alimentación del acuífero sometida a una fuerte explotación para el abasto de un plan citrícola no muestra un proceso progresivo de intrusión marina, salvo en un pozo cercano a la ciénaga. El sector occidental presenta elevadas concentraciones de Mg^{2+} y Sr^{2+} , que pueden responder a un fuerte control litológico y a procesos de precipitación de calcita y dolomita. En el área de la propia ciénaga se observan bajos contenidos de HCO_3^- y SO_4^{2-} , alta relación rMg^{2+}/rCa^{2+} y baja saturación a la calcita y la dolomita, lo cual está relacionado la presencia de abundante materia orgánica en la ciénaga. En la franja costera se produce una fuerte salinización por mezcla con agua de mar. Los resultados del muestreo isotópico corroboran la presencia del proceso de mezcla y de control litológico encontrados mediante el análisis de isocontenidos y relaciones iónicas.

INTRODUCCION

Las aguas subterráneas de la Ciénaga de Zapata han sido utilizadas para satisfacer la demanda de diversos planes de desarrollo social y económico, como son el plan citrícola Victoria de Girón, el plan arrocero de Amarillas, la actividad forestal, la pesca y el turismo. Esto ha ocasionado que, debido al alto nivel de extracciones de agua, haya aparecido un incremento en el contenido salino de las mismas.

El proceso de salinización en las zonas costeras es originado, en la mayoría de los casos, por el fenómeno de la intrusión marina. A este fenómeno se asocian diferentes procesos hidrogeoquímicos como son los de precipitación-disolución de minerales, intercambio iónico y procesos de oxidación-reducción. Todos estos procesos modifican la composición química original de estas aguas y en consecuencia dan lugar a cambios en la calidad de éstas para determinados usos, así como a cambios morfológicos en el medio litológico por el cual drenan.

El estudio de la hidroquímica y los procesos hidrogeoquímicos de la Cuenca de Zapata, ha sido abordado por diferentes autores (González Báez y Feitoó, 1988; Fagundo et al., 1988, 1993; Rodríguez et al., 1992; Ferrera et al., 1996; Morell et al., 1997).

Según los resultados obtenidos por González Báez y Feitoó (1988) a partir del estudio de datos hidroquímicos e isótopos ambientales, se concluye que estas aguas deben el incremento de su mineralización en mayor medida al bombeo de aguas salinas de origen marino, pudiendo ser esta una mezcla de aguas de edad reciente y antigua descartándose otros orígenes. Fagundo et al. (1993) hacen un estudio hidrogeoquímico en el que resaltan el proceso de intrusión marina que afecta al área de Bolondrón (Plan Citrícola Victoria de Girón) y la consiguiente evolución desde aguas dulces bicarbonatadas cálcicas en las zonas de alimentación, hasta aguas salinas cloruradas sódicas en las zonas cercanas al mar. En 1991, los institutos de Geografía y de Geodesia y Cartografía de la Academia de Ciencias de Cuba elaboraron el Mapa Hidrológico de la Ciénaga de Zapata (Rodríguez et al., 1993) como aporte al Estudio Geográfico Integral para la proyección del desarrollo socioeconómico de la Ciénaga de Zapata. En dicho mapa se representan los puntos de muestreo más significativos y los análisis químicos correspondientes, realizados entre 1976 y 1991. Ferrera et al. (1996) y Morell et al. (1997) han identificado los diferentes procesos hidrogeoquímicos que intervienen en la composición química de las aguas de esta región.

El presente estudio se ha realizado en el marco del Proyecto de Colaboración Iberoamericana “Estudio hidrogeoquímico y de impacto ambiental en el acuífero costero de la Ciénaga de Zapata (Matanzas, Cuba)”, entre el Centro Nacional de Investigaciones Científicas, perteneciente al Ministerio de Educación Superior, el Instituto de Geografía Tropical del Ministerio de Ciencias Tecnología y Medio Ambiente y las universidades españolas Jaime I de Castellón y de Granada.

Los objetivos de este trabajo son: profundizar en el conocimiento del comportamiento físico-químico de las aguas de esta región y definir los diferentes procesos que intervienen en la adquisición y la posterior evolución de la composición química de estas aguas.

Aspectos geográficos, geológicos e hidrogeológicos

El área de estudio se localiza en el extremo sur de la provincia de Matanzas, Cuba, en el entorno de la Península de Zapata y Bahía Cochinos, comprendida entre las coordenadas geográficas 80° 45' - 82° 10' de longitud oeste y 22° - 22° 45' de latitud norte. Este sector se caracteriza por poseer un relieve cársico marcadamente aplanado (alturas máximas de 40 m sobre el nivel del mar), parcialmente cubierto por la mayor superficie de pantanos y marismas de todo el país, unos 2600 km² de extensión, que recibe el nombre de Ciénaga de Zapata.

Desde el punto de vista hidrogeológico, la Ciénaga de Zapata constituye la zona de emisión de la denominada Cuenca Sur de Matanzas. La red de drenaje superficial de la Cuenca de Zapata está controlada, en general, por las múltiples interrelaciones existentes entre aguas superficiales y aguas subterráneas (pérdidas y ganancias) características de las áreas cársicas, así como por el papel de colector y almacén superficial que juegan las áreas pantanosas de la Ciénaga. Los procesos antrópicos

de canalización, regulación y drenaje de áreas encharcadas, han modificado substancialmente la forma y el funcionamiento de la red de drenaje original. La precipitación media anual del área es de unos 1500 mm, de los cuales, un 85 % caen en el período húmedo (Mayo a Octubre). El clima es marítimo tropical, con temperaturas medias anuales de 25 °C.

El área de estudio está constituida principalmente por materiales carbonatados y carbonatado-terrágenos correspondientes a distintas secuencias transgresivas carbonatadas y carbonatado-terrágenas de edades comprendidas entre el Oligoceno y el Pleistoceno. Un detallado estudio de estas secuencias aparecen reportados por diferentes autores (Stwalecki e Iturralde, 1970; Rodríguez et al., 1992; Morell et al., 1997).

Los materiales del Paleógeno y las formaciones de edad Oligoceno-Mioceno, que apenas afloran en superficie dentro del área estudiada, presentan un comportamiento acuicludo o acuitardo. Lo mismo se puede decir para los materiales terrígenos y/o carbonosos que ocupan la Ciénaga de Zapata y las áreas palustres de la Península de Zapata, así como para las formaciones del Pleistoceno, aunque en este último caso alternan niveles acuíferos de escaso espesor (arenas y gravas) con otros de baja permeabilidad (limos y arcillas). Los niveles acuíferos más importantes del sector se corresponden con las formaciones carbonatadas del Mioceno.

En el Estudio Geográfico Integral para la Proyección y desarrollo socioeconómico de la Ciénaga de Zapata (Rodríguez et al., 1992), se realiza la regionalización hidrológica de la Cuenca de Zapata, establecida a partir de su disposición estructuro-litológica, geomorfológica e hidrodinámica, definiéndose cuatro franjas sublatitudinales:

A: Zona de alimentación de la Llanura Kárstica Meridional y de Colón. Ocupa todo el tercio superior de la cuenca y está constituido fundamentalmente por calizas biógenas, detríticas y dolomitizadas del Mioceno Inferior y Medio (Formación Güines).

B: Zona cenagosa de pantanos sobre turbas de las depresiones tectónicas inferiores del norte de la Ciénaga de Zapata.

C: Zona no cenagosa correspondiente a los afloramientos de calizas organodetríticas, organógenas y calcarenitas del Plioceno-Pleistoceno (Formaciones Vedado y Jaimanitas, respectivamente).

D: Zona cenagosa de pantanos costeros del sur de la Ciénaga de Zapata sobre sedimentos limosos y areno-arcillosos, con marcada influencia marina.

MATERIALES Y METODOS

Para el desarrollo de este trabajo se ha utilizado la información obtenida en una campaña de muestreo realizada en el mes de abril de 1995, en el marco de la colaboración científica desarrollada entre el CNIC, el Instituto de Geografía Tropical del CITMA y las universidades de Castellón y Granada.

La red de observación que se ha diseñado consta de 42 puntos de muestreo (manantiales, surgencias costeras, pozos de abasto, pozos de investigación, corrientes superficiales, lagunas, canales, casimbas), distribuidos en tres perfiles de

dirección N-S, denominados Playa Girón (PG), Playa Larga (PL) y Santo Tomás (ST). En 16 pozos de investigación se hicieron registros verticales de conductividad eléctrica y temperatura con el equipo portátil de fabricación alemana, conductímetro/termómetro con sonda marca WTW con procesador LF 191 y en 7 de los puntos se tomaron muestras a diferentes profundidades con la ayuda de un hidrocaptor. Las muestras fueron tomadas con la ayuda un hidrocaptor o directamente de la fuente en los casos que era posible y fueron envasadas en frascos de polietileno de 1000 mL.

Se realizaron determinaciones "in situ" de pH, temperatura, conductividad eléctrica, alcalinidad y se tomaron muestras de aguas para su análisis en el laboratorio. En todos los casos, las muestras se tomaron por duplicado para la determinación de iones mayoritarios y minoritarios en una de las muestras y realizar determinaciones isotópicas en la otra. Se conservaron las muestras en refrigeración (4°C) hasta su traslado al laboratorio. Los métodos analíticos utilizados han sido los recomendados por el Standard Methods (APHA, AWA, WPCF, 1995).

El contenido relativo de ^{18}O y ^2H se ha sido determinado en la Universidad Autónoma de Madrid mediante un Espectrometro de Plasma acoplado inductivamente a Espectrómetro de Masas (ICP-MS).

Los datos hidroquímicos fueron procesados mediante el programa SAPHIQ (Alvarez y Fagundo, 1991) para obtener los cálculos numéricos necesarios (concentraciones iónicas en mg/L y % meq/L, índices de saturación con respecto a la calcita, dolomita y yeso). En la realización de los mapas de isolíneas se ha utilizado el método de extrapolación del programa SURFER Versión 5.0 (Golden Software, 1994). Los diagramas de dispersión y los utilizados en la zonación hidroquímica vertical se realizan mediante el programa Microsoft Excel Versión 5.0a (Microsoft Corporation, 1993).

RESULTADOS Y DISCUSION

Según el método de clasificación hidroquímica de Schoukarev las aguas estudiadas se dividen en cuatro grupos. Al primer grupo corresponden las aguas del tipo bicarbonatadas cálcicas, al segundo grupo, las aguas bicarbonatadas cálcico magnésicas, en el tercer grupo están ubicadas las aguas mixtas con mezclas de diferentes facies y en el cuarto grupo se encuentran las aguas del tipo cloruradas sódicas. Existe una correspondencia entre la ubicación de estos tipos de aguas y la regionalización hidrológica, destacándose que en el perfil PG, las aguas del Grupo 1 y Grupo 2 se localizan en la zona de alimentación (Zona A). En el caso de los perfiles PL y ST, estos dos grupos se encuentran en la parte norte de la zona A, mientras que en la parte sur comienzan a aparecer aguas del Grupo 3. A medida que los puntos se acercan a la costa se manifiestan las aguas del Grupo 3 y Grupo 4, ubicadas en la zonas B y C. Es de destacar que en los puntos ST4, ST5 y ST9 se observa la variación desde aguas pertenecientes al Grupo 3 hasta aguas pertenecientes al Grupo 4 a medida que aumenta la profundidad.

En la figura 1, las isolíneas de conductividad eléctrica muestran una distribución coherente con un proceso de mezcla agua dulce-agua de mar. Se puede apreciar la tendencia general al incremento de la conductividad eléctrica a medida que los

puntos se acercan a la costa. Se observa una zona de valores mínimos (entre los 500 y 650 $\mu\text{S}/\text{cm}$) que abarca la mayor parte de los puntos del perfil PG y la parte norte de los perfiles PL y ST. En el perfil PG se mantienen los valores anteriores hasta el punto PG7. A partir de este punto, en el recorrido hacia la costa, se incrementa la conductividad eléctrica alcanzándose valores de hasta 2 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (PG10). En el perfil PL se observa el incremento de la conductividad eléctrica a medida que los puntos se acercan a la costa. La conductividad eléctrica en el perfil ST tiene un comportamiento similar al antes descrito, presentando valores altos en el punto ST4 con 2320 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y en el punto ST7 con 2150 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El contenido de cloruros se comporta de manera similar al de la conductividad eléctrica.

Es de destacar que en los registros verticales realizados en los pozos ST4, ST5, ST8 y ST9, la conductividad experimentó un gran incremento con la profundidad, acercándose incluso a los valores de conductividad del agua de mar.

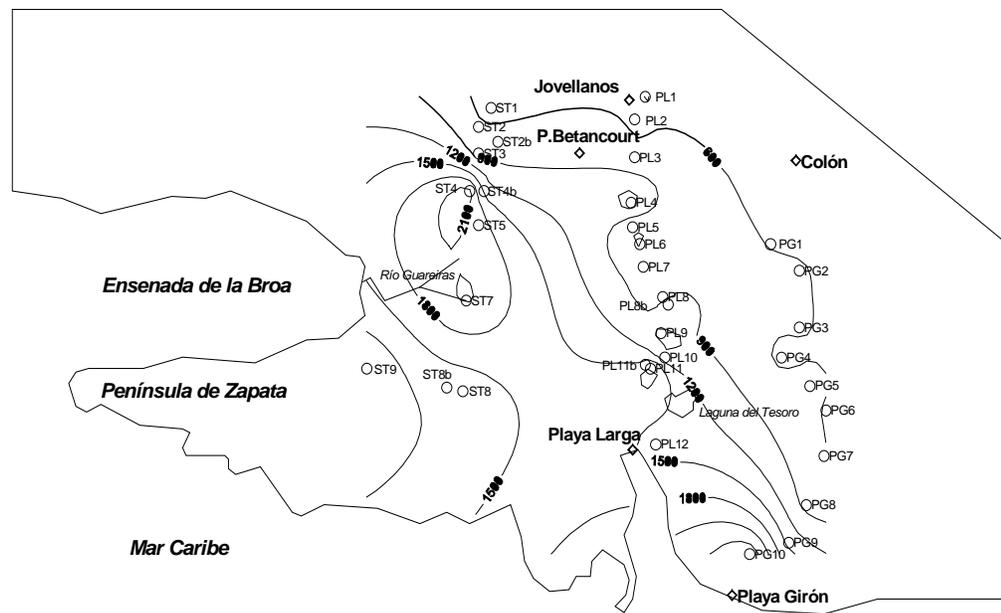


Fig. 1. Mapa de isóneas de conductividad eléctrica en la Ciénaga de Zapata

En el mapa de distribución de las isóneas de la relación $r\text{Cl}^-/r\text{HCO}_3^-$ (Fig. 2) se observa el incremento de esta relación desde las zonas de alimentación de la Llanura Kárstica Meridional de Matanzas y la parte noreste donde está situado el perfil PG hasta las zonas costeras. Se aprecian dos puntos interiores con valores altos. Son estos los puntos ST7, PL10, PL11 y PL11b donde han aparecido indicios de precipitación de CaCO_3 .

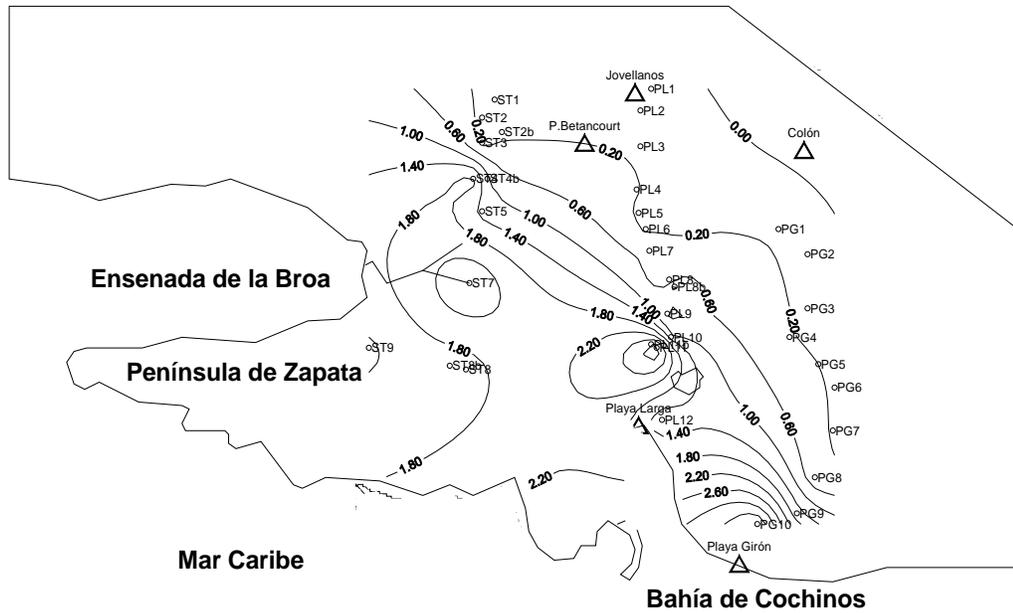


Fig. 2. Mapa de isolíneas de la relación $rCl/rHCO_3^-$

Analizando el comportamiento de la relación rMg^{2+}/rCa^{2+} en las aguas existe evidencia de una posible intrusión del agua de mar en el acuífero. El comportamiento de esta relación (Fig. 3) coincide con el de la relación $rCl/rHCO_3^-$ con lo cual se corrobora la presencia del fenómeno de intrusión marina. En el perfil PG se precian valores < 1 , excepto en los dos puntos más cercanos a la costa. En el perfil PL y ST los valores de esta relación van incrementándose en la franja costera. Los máximos de esta relación ubicados en los pozos Piscifactoría y Turbera se deben a la disminución del contenido de Ca en estas aguas lo cual origina un aumento desmedido de esta relación (hasta 7,3).

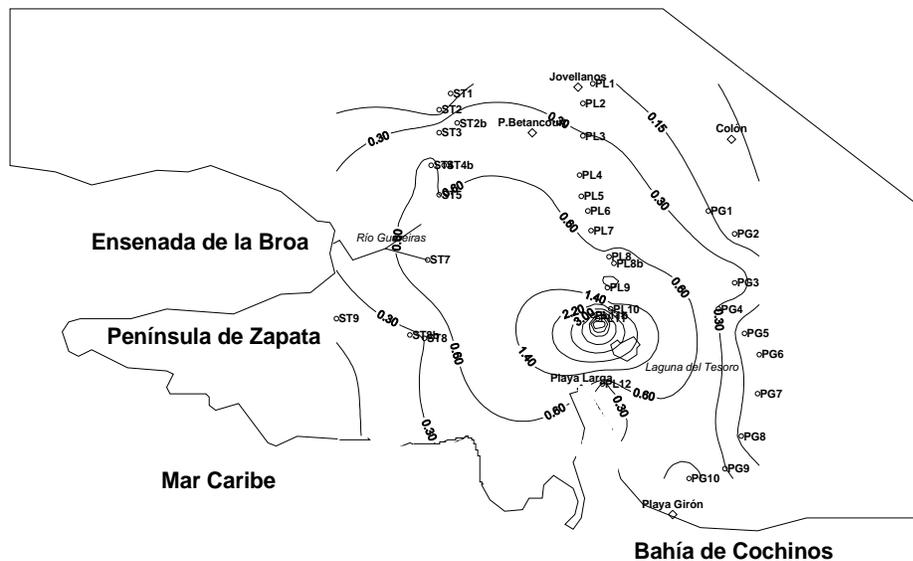


Fig. 3. Mapa de isolíneas de la relación rMg^{2+}/rCa^{2+}

En el mapa de distribución de la relación rSO_4^{2-}/rCl (Fig. 4) se aprecia que en la zona de alimentación del acuífero existen valores correspondientes a las aguas dulces. En los pozos de la franja costera, así como los puntos muestreados a diferentes profundidades está relación toma valores cercanos a los del agua de mar.

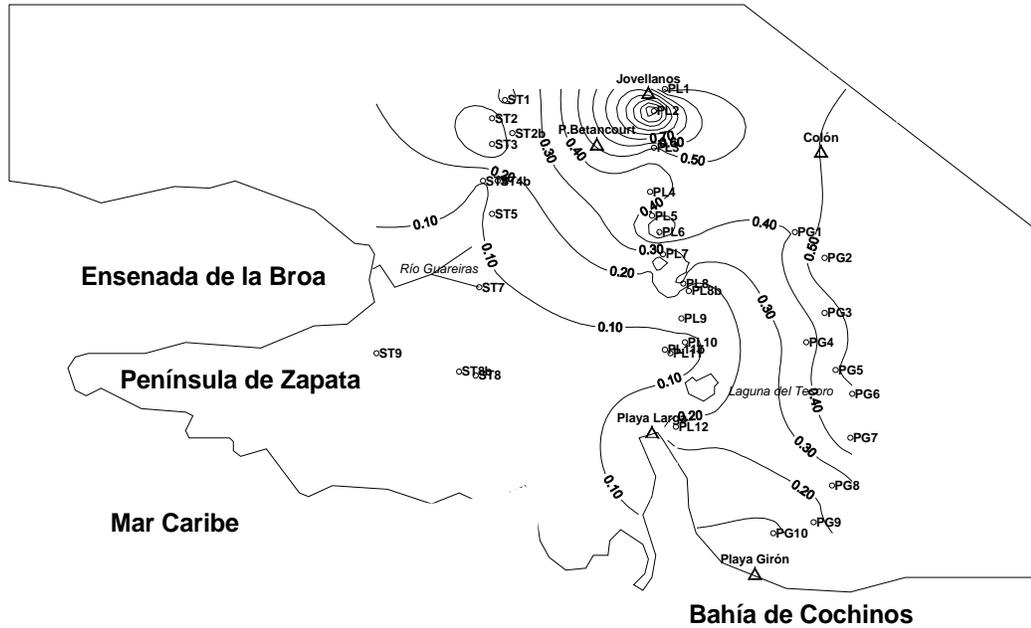


Fig. 4. Mapa de isóneas de la relación rSO_4^{2-}/rCl

En cuanto a los índices de saturación, todas las aguas están sobresaturadas con respecto a la calcita, salvo las correspondientes a la Ciénaga (Piscifactoría y Turbera), en donde están en equilibrio o ligeramente insaturadas. Respecto a la dolomita, las aguas del sector de Bolondrón están sobresaturadas, así como las aguas de la franja costera, más salinas. En el perfil PG, por el contrario las aguas están claramente insaturadas.

Comportamiento del contenido de 2H y ^{18}O .

Se realiza el estudio isotópico a partir de los contenidos de Oxígeno 18 (^{18}O) y Deuterio (2H) en 28 de los puntos muestreados en la Ciénaga de Zapata. En la confección de la Línea de Aguas Meteoricas se ha utilizado la ecuación obtenida por Molerio (1992) a partir de datos de diferentes estaciones hidrometeorológicas en Cuba: $\delta ^2H = 6,73 \delta ^{18}O + 7,296$. La variación de los contenidos de 2H y ^{18}O en las aguas de la Ciénaga de Zapata se muestra en la figura 5.

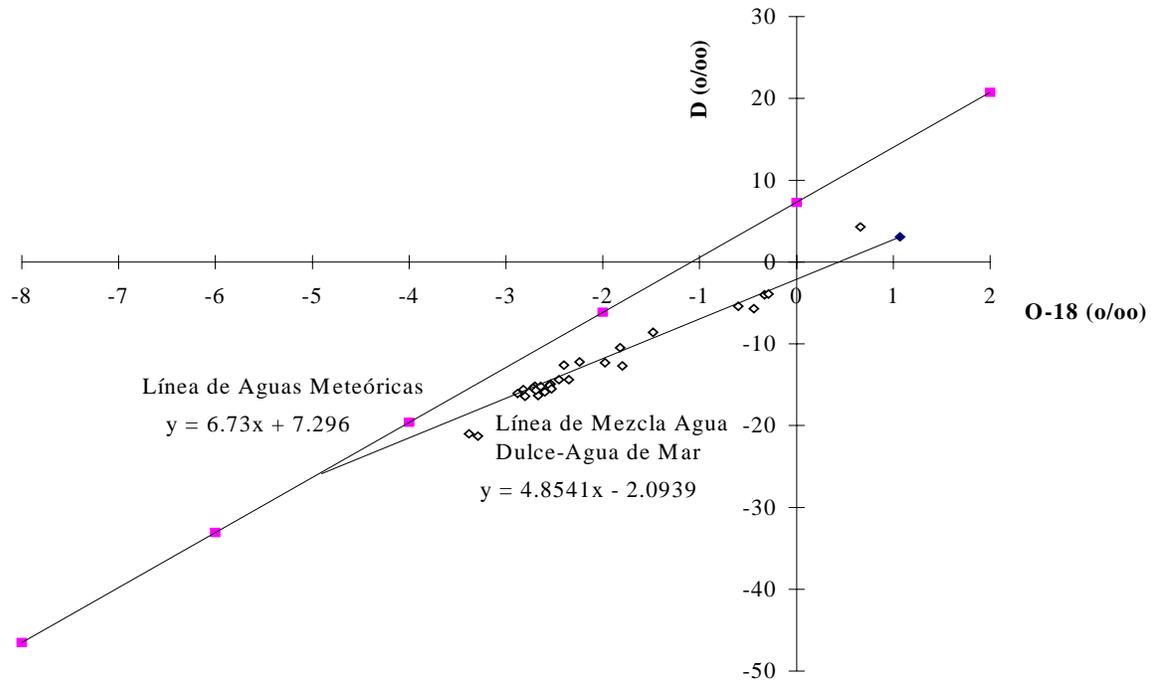


Fig. 5. Variación de los contenidos de ^2H y ^{18}O en las aguas de la Ciénaga de Zapata

Se puede observar que el agua del mar Caribe está ligeramente enriquecida en estos isótopos ($\delta ^2\text{H}= 3.1$ y $\delta ^{18}\text{O}= 1,07$). Esto se debe a que las aguas del mar Caribe al tener un contacto limitado con el océano se comporta como un agua superficial del océano sujeta a los procesos de evaporación (Arellano et al., 1994). Se aprecia que todas las muestras se encuentran por debajo de la Línea de Aguas Meteóricas y la mayoría de ellas están ubicadas alrededor de la línea que representa la mezcla con agua de mar. Este hecho corrobora que la causa de la salinización en estas aguas es la mezcla con agua de mar.

En la zona de alimentación del acuífero los contenidos de ^{18}O oscilan entre -2,7 y -2,24 y de ^2H , entre -15,4 y -12,2. Los pozos de esta zona del perfil PG están ligeramente enriquecidos en estos isótopos en comparación con los otros pozos. En las surgencias costeras el ^{18}O está comprendido entre -0,44 y -0,33 y de ^2H , entre -5,7 y -4. En los pozos muestreados a diferentes profundidades se aprecia el incremento de estos contenidos con la profundidad hasta alcanzar valores del agua de mar, ejemplo de esto es el punto ST4 (La Guásima) donde a los 75 m el $^2\text{H}= 4,3$ y $^{18}\text{O}= 0,66$.

En la figura 6 se observan las variaciones del ^{18}O con respecto a la salinidad (en términos de conductividad eléctrica). Los puntos del perfil PG (1,3,7 y 10) están

alejados de la línea que representa la mezcla con agua de mar siendo el punto PG 10, el que denota un mayor enriquecimiento en ^{18}O (-0,6) en comparación con otros puntos de similares valores de conductividad eléctrica. Según la ubicación de estos puntos en el diagrama se puede identificar la presencia de un proceso no inherente a la mezcla con agua de mar sino relacionado con los procesos de evaporación en las aguas los cuales tienden a enriquecer ambos isótopos pesados en el agua pero no en la relativa proporción indicada por la relación en la mezcla con agua de mar. Es de destacar que en estos puntos del perfil PG, las conductividades están comprendidas entre los 591 y 622 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y no existe evidencia de salinización por mezcla. Los puntos pertenecientes a los perfiles PL y ST se ubican alrededor de la línea de mezcla con agua de mar.

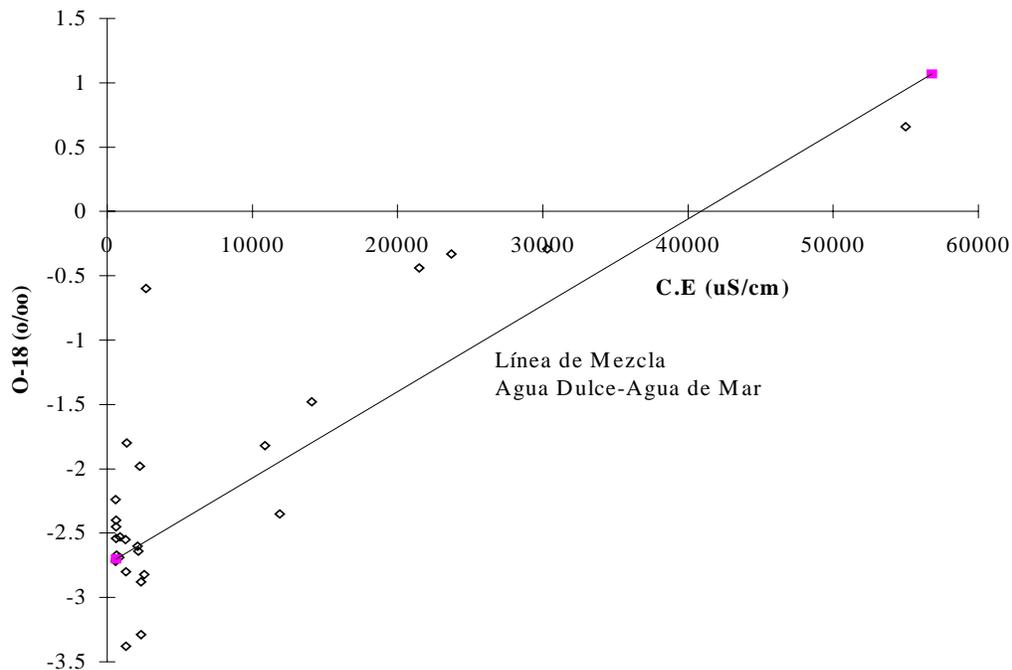


Fig. 6. Variaciones del contenido de ^{18}O con la conductividad eléctrica

CONCLUSIONES

En la zona de estudio fueron encontrados cuatro grupos de aguas: las aguas bicarbonatadas cálcicas ($\text{HCO}_3\text{-Ca}$); las aguas bicarbonatadas cálcico magnésicas ($\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$); las aguas mixtas con mezclas de diferentes facies ($\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Na}$; $\text{Cl-HCO}_3\text{-Ca-Na}$; $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Mg}$; $\text{Cl-HCO}_3\text{-Mg-Ca}$) y las aguas cloruradas sódicas (Cl-Na). Existe una estrecha interrelación entre la ubicación de estos tipos de aguas y la regionalización hidrológica de la Ciénaga de Zapata.

Los perfiles Playa Larga y Santo Tomás presentan rasgos de salinización, lo cual va a incrementarse a medida que los puntos se acercan a las zonas costeras. Sobre la base de los resultados obtenidos a partir del estudio hidroquímico de estas aguas y corroborado por el análisis de los contenidos de ^2H y ^{18}O , la causa principal de este

incremento en la mineralización es la mezcla de las aguas del acuífero con el agua del mar Caribe.

Los procesos hidrogeoquímicos que intervienen en la adquisición y posterior evolución de la composición química de estas aguas son: los procesos de precipitación-disolución de calcita y/o dolomita (Perfil Santo Tomás) relacionados tanto con los procesos de mezcla agua dulce-agua de mar como con un fuerte control litológico; la reducción de sulfatos, relacionada con la abundancia de materia orgánica (área de la Ciénaga occidental, al norte de la Bahía de Cochinos).

BIBLIOGRAFIA

- APHA, AWA, WPCF (1995). Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewater. 16th. Ed. USA.
- Alvarez, E. y Fagundo, J.R. (1991). SAPHIQ un sistema para el procesamiento de datos hidroquímicos. Revista C.N.I.C. Ciencias Químicas, 22, 1: 59 - 64.
- Arellano, D.M., Molerio, L., Santos, A. (1994). Dinámica del flujo regional en el manejo metamórfico de la Isla de la Juventud, Cuba. IAEA-TEDOC 835, Viena: 175 - 194.
- Fagundo, J.R.; Morera, W. y Benítez, G (1988). Modelos matemáticos para el control de la composición química de las aguas del Plan Citrícola Victoria de Girón, Bolondrón, Matanzas, mediante mediciones de conductividad eléctrica. Informe Científico técnico INRH, C. Habana, 62 p.
- Fagundo, J.R.; Rodríguez, J.E.; Benítez, G.; Morera, W.; Fernández, C. y Vega, J. (1993). Caracterización hidroquímica y control de la calidad de las aguas del curso de la Cuenca de Zapata. En: Llanos, H.J.; Antigüedad, I.; Morell, I. and Eraso, A. (eds). I Taller Internacional sobre Cuencas Experimentales en el Karst. Matanzas, Cuba: 73 - 81.
- Ferrera, V., Morell, I., Fagundo, J.R., Pulido-Bosch, A., López-Chicano, M., Rodríguez, J., Giménez, E. (1996). Caracterización hidroquímica general de La Ciénaga de Zapata, Matanzas, Cuba. En: Contribuciones a la Hidrogeología y Medio ambiente en Cuba. Eds. J.R. Fagundo, D. Pérez Franco, J.M. García, A. Alvarez Nodarse, I. Morell: 237 - 254.
- Golden Software, Inc. (1994). Surfer for Windows. Version 5.0, USA.
- González Báez, A y Feitoó, R. (1988). Estudio mediante isótopos ambientales y datos hidroquímicos de los cambios cualitativos y origen de las aguas subterráneas de la parte central de la cuenca sur de Matanzas. Voluntad Hidráulica, 80: 57 - 66.
- Microsoft Corporation (1993). Microsoft Excel. Version 5.0a. USA.
- Molerio, L.F. (1992). Composición Química e Isotópica de las Aguas de Lluvia de Cuba. II Cong. Espel. Latinoamérica y el Caribe, Viñales, Pinar del Río, Cuba: 20 - 21.
- Morell, I.; Giménez, E.; Fagundo, J.R.; Pulido-Bosch, A.; López-Chicano, M.; Calvache, M.L. and Rodríguez, J.E. (1997). Hydrochemistry and Karstification in the Cienaga de Zapata aquifer (Matanzas, Cuba). In: Karst Waters & Environmental Impacts, Günay & Johnson (eds), Balkema, Rotterdam: 191 - 198.

- Rodríguez, J.E.; Llanes, J.F.; Chong Li, A.; Cuellar, A. y Fagundo, J.R. Estudio Geográfico Integral para la proyección del desarrollo socioeconómico de la Ciénaga de Zapata (1992). Instituto de Geografía de la Academia de Ciencias de Cuba, 225 p.
- Rodríguez, J.E, Cuellar, A, Llanes, J.F., Chong Li, A., Fagundo, J.R. (1993). Mapa hidrogeológico de la Ciénaga de Zapata escala 1:100000. Ed. ACC e ICGP.
- Skwalestki, E.N. and Iturralde-Vinent, M.A. (1970). Investigaciones ingeniero-geológicas con fines hidroeconómicos en Cuba. GHN-DAP, La Habana.

CASO DE ESTUDIO #2

PROCESOS GEOQUÍMICOS NATURALES E INDUCIDOS POR EL HOMBRE EN ACUÍFEROS KÁRSTICOS COSTEROS. CASO DE ESTUDIO: SECTOR HIDROGEOLOGICO GÜIRA QUIVICÁN (CUENCA SUR DE LA HABANA)

J.R. Fagundo¹, P. González¹, S. Jiménez², M. Suárez¹, J. Fagundo-Sierra¹,
A. González³, E. Romero³, D. Orihuela³

¹ Centro Nacional de Termalismo Víctor Santamarina, ²GEOCUBA

³ Universidad de Huelva (España)

RESUMEN

Mediante un sistemático programa de muestreo y análisis químico de campo y de laboratorio, se identificaron los principales procesos geoquímicos que controlan la composición química de las aguas en las diferentes zonas hidrogeológicas del acuífero kárstico costero Güira-Quivicán de la Cuenca Sur de la Habana. Entre estos procesos se destacan: oxidación de sulfuros y de la materia orgánica con generación de CO₂, fundamentalmente en la zona no saturada del acuífero; reducción anaeróbica de sulfatos, especialmente en las zonas media y profunda de los pozos cercanos a la zona cenagosa; disolución y precipitación de calcita y dolomita en la zona de mezcla; intercambio iónico, tanto de carácter directo como inverso, así como otros procesos inherentes a la mezcla. En la zona de difusión estos procesos modifican significativamente la composición química, lo cual se pone de manifiesto al comparar con la composición que debía esperarse de la simple mezcla conservativa. Además de los factores hidrogeológicos y climáticos, el fuerte impacto de la actividad humana (explotación, vertido de residuales, construcción de obras hidrotécnicas) influye de manera destacada en la calidad del agua que se utiliza en la región con fines agrícolas y de abasto a la población.

Introducción

El medio kárstico es el más vulnerable a la contaminación debido a la estructura particular del drenaje en el mismo. La rapidez del flujo en el interior del sistema favorece la trasmisión de los contaminantes y es escasa la capacidad de autodepuración debido al limitado intercambio iónico en comparación con los medios porosos. En las zonas costeras, donde existe un equilibrio dinámico con la interfaz marina, se puede producir un incremento de los cloruros en el agua debido a una disminución de las lluvias o una mayor explotación del acuífero. El aumento de los iones no comunes al equilibrio de los carbonatos origina un aumento de la karstificación por efecto salino o de fuerza iónica (Fagundo y González, 1999).

En las zonas costeras kársticas, los procesos geoquímicos que tienen lugar son muy complejos debido a que se producen mezclas entre el agua dulce procedente del acuífero y el agua de mar, cuyas propiedades químicas y físicas son muy diferentes y van acompañadas de procesos modificadores de la composición química que debía esperarse por la simple mezcla entre agua dulce y agua de mar (Wigley y Plummer, 1976; Giménez, 1994; Fagundo, 1996; Morell et al., 1997; Ferrera, 1999). En general,

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 dichas aguas presentan diferencias en sus presiones de CO₂, los potenciales de oxidación-reducción, el pH, etc.

En terrenos kársticos contiguos a un humedal, el suministro de materia orgánica produce procesos de tipo biogeoquímicos de reducción de sulfato acompañados de producción de dióxido de carbono lo cual intensifica aún más la disolución de las calizas (González y Fagundo, 1998).

En este trabajo se muestran los resultados de un estudio detallado de carácter geoquímico llevado a cabo entre 1997 y 1998 en el sector hidrogeológico Güira-Quivicán de la Cuenca Sur de La Habana (Fig. 1). El área fue seleccionada por ser representativa de un karst sometido a una intensa explotación debido a la demanda de agua para el consumo de la ciudad de la Habana y las necesidades agrícolas de la región.

MARCO GEOGRAFICO, GEOLOGICO E HIDROGEOLOGICO

El área seleccionada pertenece al sector hidrogeológico Güira-Quivicán de la Cuenca Sur de la Habana, ubicado entre las coordenadas N 320-345 y E 340-370. Dicha área posee una superficie de unos 50 km² y sus cotas absolutas varían entre 1.00 y 2.00 m sobre el nivel de mar. La región está constituida por rocas carbonatadas muy karstificadas de edad Neógeno, pertenecientes a las formaciones Jaruco, Husillo, Cojimar y Güines. Estas rocas son muy acuíferas, su transmisividad varía entre 5000 y 50000 m²/d, mientras el coeficiente de almacenamiento alcanza valores desde 0.15 en condiciones de acuífero libre, hasta 0.005 en condiciones de semiconfinamiento (González, 1997).

Las precipitaciones medias anuales en esta área son de 1398 mm (Barros y León, 1997), algo menores que la media nacional. A pesar del volumen de lluvia, el buen drenaje de los suelos, el alto grado de karstificación de las rocas; así como la gran transmisividad del acuífero, existe un déficit de recursos hídricos en este sector de la cuenca debido a varias razones. En la década del 70 se realizaron obras de canalización que incrementaron el drenaje de las aguas subterráneas de la zona cenagosa, lo cual provocó un desplazamiento de la interfaz agua dulce-agua de mar tierra adentro. Otro factor que ha contribuido a la salinización de las aguas subterráneas en la región es la intensa explotación a que ha sido sometido el acuífero para el abasto a la población habanera y para el riego de las plantaciones agrícolas. Los acueductos agrupados en un campo de pozos han llegado a extraer un caudal del orden de 3.2 m³/s y los sistemas de riego de 3.5 m³ (López, 1992, en: Jiménez et al., 1997.). Entre los años 1984 y 1987 se alcanzaron los valores máximos de explotación en este territorio. Esta situación, unida a una disminución en el régimen de lluvia por debajo de la media anual, incrementó aún más la intrusión marina en el acuífero, por lo cual se tomaron medidas correctoras tales como la regulación del régimen de explotación, la construcción del Conjunto Hidráulico Pedroso-Mompostón-Güira consistente en un sistema de presa y derivadora que conduce el agua superficial a través de un canal para uso agrícola en el área; así como la construcción del Dique Sur, consistente en una barrera impermeable que

sobresale entre 1.0 y 1.5 m sobre el nivel del mar. Todo ello, junto al restablecimiento del régimen normal de precipitación, ha contribuido a aumentar el nivel del agua subterránea, desplazar la interfaz agua dulce-agua de mar hacia la costa y mejorar la calidad de las aguas (González y Feitó, 1997).

MATERIALES Y METODOS

En el área de estudio se estableció una red de observaciones sistemáticas para el monitoreo de los niveles piezométricos y la calidad de las aguas. Fue seleccionado un perfil de pozos orientados en dirección N-S (Fig. 1). Las muestras fueron tomadas mensualmente a partir del mes de enero de 1997 hasta junio de 1998, en tres niveles de profundidad, representativos de las zonas de agua dulce, de mezcla y de contacto entre el agua dulce y el agua de mar. Los pozos seleccionados fueron: Playa Cajío (0.20 km de la costa, cota topográfica 0.91 m, muestreo a los niveles de 2, 17-18 y 19-23 m); Alvaro Barba (2.5 km de la costa, cota topográfica 1.87 m, muestreo a los niveles de 3, 23-25 y 34 m); Cala 10 (4.5 km de la costa, cota topográfica 1.97 m, muestreo a los niveles de 2-10, 20.5 y 25 m); Santa Ana (4.9 km de la costa, cota topográfica 4.73 m, muestreo a los niveles de 5 y 20-30 y 38 m); Seguí (6.6 km de la costa, cota topográfica 7.49 m, muestreo a los niveles de 10, 39.50 y 43 m); Liliana Dimitrova (8.6 km de la costa, cota topográfica 8.96 m, muestreo a los niveles de 4-44.5 y 46-50 m); Sotolongo Díaz (9.0 km de la costa, cota topográfica 10.86 m, muestreo a los niveles de 10-11, 40-43 y 50 m).

Para la determinación del nivel del agua subterránea se utilizó un hidronivel H-70 de 100 m de cable y los registros de conductividad eléctrica a diferentes profundidades se realizaron con un equipo ORISON 524 con 100 m de cable (Fig. 2), tomándose las muestras mediante hidrocaptadores modelo SEBA de nacionalidad alemana.

Las mediciones de los parámetros físico - químicos se realizaron "in situ" mediante pHmetro y medidor de temperatura y potencial redox (Eh), modelo HI-8424 marca HANNA y oxímetro HANNA modelo HI 914. Los contenidos de CO₂ y H₂S, así como la alcalinidad total (HCO₃⁻ y CO₃²⁻) fueron también determinados en el campo, mientras que los restantes macroconstituyentes (Cl⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺ y Mg²⁺) y componentes trazas se analizaron en el laboratorio antes de las 24 horas de tomada la muestra. Las marchas analíticas se efectuaron mediante las técnicas analíticas estándar (APHA, AWWA, WPCF, 19789). Los iones Na⁺ y K⁺ fueron determinados por fotometría de llamas (fotómetro marca SOLAR 919 de la UNCAM). La calidad de los datos fue validada mediante el balance iónico y el cálculo de las conductividades eléctricas teóricas basado en el modelo de Miller et al. (1986), implementado en el sistema informático HIDROGEOWIN (Alvarez et al., 1998), con el cual se calcularon además los índices de saturación y otros indicadores geoquímico. Los procesos geoquímicos fueron determinados mediante un software basado en un modelo de balance de masas y mezcla de aguas (Fagundo-Sierra, 2001). El resto del procesamiento se efectuó mediante EXCEL.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediciones de campo

En la figura 3 se presentan los resultados de algunas de las mediciones de potencial redox (Eh) efectuadas en los pozos: Sotolongo Díaz y Santa Ana, situados en la zona de

alimentación del acuífero; Alvaro Barba y Cala 10, ubicados en el entorno de un humedal (zona de conducción del acuífero) y Playa Cajío, en la zona de descarga del acuífero al mar.

Como puede observarse, en la parte más somera del acuífero (Fig. 3a) priman condiciones oxidantes, aunque en la zona contigua al humedal los valores de Eh son negativos (condiciones reductoras), excepto en los períodos de grandes precipitaciones en que el acuífero se enriquece con el O₂ que acompaña a las lluvias.

En el sector intermedia del acuífero (Fig. 3b), correspondiente a la zona de mezcla agua dulce – agua de mar, la tendencia es similar a la primera, a diferencia de que las condiciones son siempre reductoras en los pozos Alvaro Barba y Cala 10.

Por último, en el sector más profundo (Fig. 3c), donde se produce el contacto con el mar, se establecen condiciones oxidantes en los pozos ubicados en la zona de alimentación y reductoras en los pozos situados cerca del humedal. En el pozo Cajío, cercano al mar, las condiciones oxido-reductoras varían de acuerdo al régimen de lluvia (oxidantes en períodos de lluvia y reductoras en períodos de seca)

Análisis químico y patrones hidrogeoquímicos

En la figura 3d-3f se muestran los resultados de los análisis químicos expresados en porcentaje de meq/l mediante diagramas de Stiff (patrones hidrogeoquímicos). En general las aguas evolucionan hacia un mayor contenido de Cl⁻ y Na⁺, tanto en sentido vertical como horizontal de los perfiles. Llama la atención, sin embargo, el patrón hidrogeoquímico del pozo Alvaro Barba a 23 m, (Fig. 3e) el cual se caracteriza por la ausencia de HCO₃⁻ y un contenido alto de Ca²⁺, lo cual sugiere la ocurrencia de procesos modificadores de la composición química del agua.

Modificación de la composición química de las aguas como resultado de la mezcla

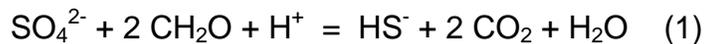
El método más recientemente utilizado para estudiar las modificaciones que experimentan las aguas en las zonas costeras ha sido el de relacionar los iones susceptibles de cambios con el ion Cl⁻ (dado que este último se comporta como un ion conservativo en la mezcla). Esto se hace mediante el cálculo de los Δ iónicos, que representan la diferencia entre las concentraciones reales de los iones y las teóricas (resultante de una mezcla conservativa). Esta magnitud expresa los cambios cuantitativos en términos de ganancia o pérdida iónica en los procesos modificadores de la composición química, especialmente en la zona de difusión. La misma se puede representar mediante gráficos de tipo X-Y, donde Y representa el incremento o déficit del ion que se evalúa y X el contenido de ion Cl⁻ u otros Δ iónicos (Giménez, 1994). Se pueden medir también los cambios en función del porcentaje de agua de mar presente en la muestra (Boluda et al., 1997).

Sobre la base de las concentraciones del agua dulce, representada en este estudio por el pozo Rancherita y el agua de mar, representado por la muestra tomada en Playa Cajío, fueron calculadas las ecuaciones de mezcla teórica.

Con el objetivo de evaluar las modificaciones que sufrieron las aguas de esta región en función de su salinidad, entre julio de 1997 y julio de 1998, se relacionaron los incrementos o déficits iónicos con el porcentaje de mezcla de agua de mar que contenía cada muestra (figuras 4a-4d). En las mismas se puede apreciar que los

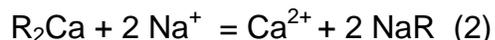
cambios más acentuados se producen, para todos los iones, a partir del 20 % de mezcla, alcanzándose las máximas variaciones entre 40 y 60 %.

La figura 4a se observan procesos de oxidación de sulfuros en las aguas que ocupan la parte correspondiente a la zona de alimentación del acuífero (pozo Sotolongo Díaz), en los tres niveles muestreados (uno representativo de la zona de agua dulce y los otros dos de la zona de difusión o de mezcla). Resultados similares se obtienen en el pozo Liliana Dimitrova también ubicado lejos de la costa. En los pozos muestreados en las regiones cercanas a la zona lacustre (Alvaro Barba 23 y 34 m; Playa Cajío 2 m; Cala 10 entre 20.5 y 25 m y Santa Ana entre 5 y 25 m), se observan intensos procesos de reducción (ΔSO_4^{2-} , negativos). Este comportamiento es en general coherente, con los valores de Eh medidos en el campo y puede atribuirse a la acción de las bacterias anaeróbicas sobre los iones SO_4^{2-} procedentes del mar, las cuales disponen de un suministro elevado de materia orgánica brindada por la ciénaga. Este proceso de tipo biogeoquímico (Bitton, 1994) puede ser esquematizado mediante la reacción:



Donde CH_2O representa la materia orgánica. En este proceso, por cada meq/l reducido de SO_4^{2-} se producirán iguales cantidades en meq/l de HCO_3^- y de S^{2-} en el agua (Shoeller, 1962). Dicho proceso puede favorecer la disolución de la calcita en el acuífero y el sulfuro originado puede producir H_2S , confiriéndole malos olores al agua, o precipitar en forma de pirita por acción del Fe^{2+} presente en los sedimentos (Custodio y Llamas, 1976; Giménez, 1994). Según Ghazban et al. (en: Giménez, 1994), la correcta estequiometría de la reacción de reducción de sulfatos dependerá de la naturaleza de la materia orgánica.

En la figura 4b se muestran los correspondientes incrementos del ion Ca^{2+} en las aguas muestreadas en pozos y niveles asociados a los procesos de reducción de SO_4^{2-} discutidos anteriormente. En general, este incremento de calcio es extraordinariamente notable en el pozo Alvaro Barba entre 20 y 23 m de profundidad (donde las aguas alcanzan alrededor de un 20 % de mezcla con agua de mar) y sugiere la ocurrencia de un intenso proceso de corrosión química. Este aumento del Ca^{2+} se encuentra relacionado con la reducción de sulfatos, aunque otros procesos como la dolomitización y el intercambio iónico inverso pueden también originar valores positivos de ΔCa^{2+} , en este último caso mediante la reacción:

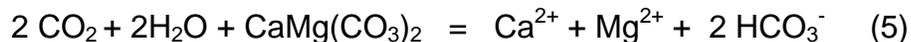
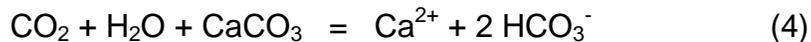


En la figura 4c se observa una tendencia a la disminución del ΔNa^+ con el porcentaje de agua de mar en el pozo Alvaro Barba, lo cual puede deberse al proceso de intercambio iónico inverso y guarda relación con el incremento de Ca^{2+} en los mismos niveles de profundidad,. Un comportamiento similar ocurre en los pozos Liliana Dimitrova y Sotolongo Díaz a los niveles más profundos (46-50 m). Por el contrario, los procesos de intercambio iónico directo, que son los más comunes y se expresan mediante una ecuación química inversa a la anterior, se aprecian en los restantes pozos y niveles.

La dolomitización se produce generalmente por alteración de la calcita y la dolomita, aportando también iones calcio al agua subterránea. Este proceso que puede esquematizarse mediante la ecuación:



Finalmente, la disolución de la calcita y la dolomita aporta al medio acuoso tanto iones Ca^{2+} como Mg^{2+} , mientras que la precipitación de estos minerales sustrae dichos iones al agua:



En la figura 4d se muestran cómo varía la magnitud ΔMg^{2+} con el porcentaje de mezcla. Como se puede apreciar, en la zona de difusión del acuífero, por lo general, tendieron a primar los procesos de disolución de calcita con dolomitización, mientras que la disolución de dolomita con precipitación o no de calcita ocurre en la zona más cercana al área de alimentación del acuífero. Resultados parecidos han sido reportados en Yucatán por Back et al. (1986), donde existen características hidrogeológicas similares.

En general, se puede establecer que en el intervalo estudiado, los procesos geoquímicos que han tenido lugar en el sector hidrogeológico Güira-Quivicán de la Cuenca Sur de la Habana, han estado controlados por el grado de salinidad de las aguas, el aporte de materia orgánica por parte de la zona de pantanos, las oscilaciones de las mareas, el régimen de precipitación y alimentación del acuífero, así como la explotación del mismo por el hombre. Sobre esas bases se pueden distinguir hasta 6 zonas hidrogeoquímicas o de procesos hidrogeoquímicos características:

- 1). Zona de agua dulce carente de Cl^- de origen marino, representado por el pozo Rancherita, donde no se producen procesos modificadores de la composición química del agua.
- 2). Zona de agua dulce muy poco salinizada (II) o ligeramente salinizada (III), con 0.3-6 % de agua de mar en la mezcla, correspondiente a los niveles someros y medios de los pozos situados más distantes de la costa (Sotolongo Díaz). Han tenido lugar, principalmente, procesos poco relevantes de oxidación de sulfuros, disolución o precipitación de calcita, disolución de dolomita e intercambio iónico directo.
- 3). Zona de agua dulce ligeramente salinizada (III), con 2-6 % de mezcla con agua de mar, correspondiente a los niveles medio y profundo del área de recarga y niveles someros de la zona del acuífero cercana al pantano (Cala 10 y Alvaro Barba). Predominaron los procesos de oxidación de sulfuros, disolución de calcita y dolomita e intercambio iónico inverso.
- 4). Zona de mezcla (IV), con 10-74 % de agua de mar, correspondiente a los niveles del Área de recarga ubicados más distantes de la costa (Sotolongo Díaz).

Prevalcieron los procesos de oxidación de sulfuros, disolución de calcita, dolomitización e intercambio iónico inverso.

5). Zona de contacto agua dulce – agua de mar (V), con 98-100 % de mezcla, correspondiente a los niveles medio del pozo Playa Cajío y profundo de Alvaro Barba. Predominaron los procesos de oxidación de sulfuros, disolución de calcita, dolomitización e intercambio iónico directo.

6). Zona de agua dulce ligeramente salinizada (III), con 2 – 10 % de mezcla, correspondiente a los niveles someros y medios de los pozos ubicados cerca de la costa y del área de pantanos (Playa Cajío, Alvaro Barba y Cala 10). Ocurrieron procesos de reducción de sulfatos y reducción de sulfuros, precipitación de calcita, dolomitización e intercambio iónico directo.

7). Zona de mezcla (IV), con 6 – 70 % de agua marina), correspondiente a los niveles medios y profundos de los pozos anteriores. Predominaron con gran intensidad procesos de reducción de sulfatos, disolución de calcita, dolomitización e intercambio iónico inverso.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que en la región objeto de estudio (tramo hidrogeológico Güira-Quivicán de la Cuenca Sur de La Habana), ocurren complejos procesos de mezcla, los cuales producen notables modificaciones en la composición química de las aguas y pueden ser evaluados cuantitativamente a partir de las relaciones iónicas con el Cl^- debido a su carácter conservativo en la mezcla agua dulce-agua de mar. De estos procesos, los más significativos son la reducción anaeróbica de los sulfatos en la zona de mezcla y en la zona de contacto con el mar, los cuales tienden a producir a su vez, incrementos en los contenidos de calcio a expensas del material carbonatado del acuífero. Estos cambios pueden ser acelerados debido a la actividad del hombre y como resultado de todo ello, dar lugar a incrementos de la porosidad secundaria del acuífero kárstico por cavernamiento, así como producir un mayor deterioro de la calidad del agua.

BIBLIOGRAFIA

Alvarez, E, J.R. Fagundo e I. Vinardell (1998). Automatización del control de los parámetros químicos físicos y la calidad de las aguas. En: Contribución a la Educación y la Protección Ambiental. Hombre y Medio Ambiente. Editorial Academia, La Habana, 164-167.

APHA, AWWA, WPCF, (1987). Standard methods for the examination of Water and Wastewater. Ed. American Public Health Association, Washington. Ed. 17, 1.5-3.12.

Back, W, B.B. Hanshaw, J.S. Herman and J.N. Van Driel (1986). Differential dissolution of a Pleistocene reef in the ground-water mixing zone of coastal Yucatan, Mexico. *Geology*, 14 (2), 97-192.

Barros, O, y A. León. Recarga y acuosidad en cuencas de llanuras (1997). En: Investigaciones Hidrogeológicas en Cuba. Eds. D.M. Arellano, M.A. Gómez-Martín, I. Antiguada, Bilbao, 53-59.

- Bitton, G. (1994). Role of microorganisms in biogeochemical cycles. In: Wasterwater Microbiology. Ed. Wiley-Liss, 51-73.
- Boluda, N., C. Sempere, y F. Ruíz (1997). Hidrologgeoquímica de la intrusión marina del acuífero Cuaternario de Jávea (Alicante). En: I Congreso Iberoamericano de Geoquímica. VII Congreso de Geoquímica de España. Soria 1997, Ed.: CEDEX, España, 465-470.
- Custodio E. y R. Llamas (1976). 2ª Ed. Hidrología Subterránea, Ed.: Omega, Barcelona, 2350 pp.
- Fagundo, J.R. (1996). Química del Agua Kárstica. En: Hidroquímica del Karst. J.R. Fagundo, J.E. Rodríguez, J.J. Valdés, Universidad de Granada, 13-124.
- Fagundo, J.R. and P. González. Agricultural use and water quality at karstic west Cuban Southern plain. In: Karst and Agriculture in the World. International Journal of Speleology, (Italia)., 28 B (1/4): 175-185, 1999.
- Fagundo-Sierra, J., J.R. Fagundo, P. González, M. Suárez. Modelación de las aguas naturales. En: Memorias del VII. Taller de la Cátedra de Medio Ambiente, ISCTN, La Habana. Soporte electrónico, 2001.
- Ferrera, V., J.R Fagundo, P. González, I. Morrell, A. Pulido-Boch, M.López-Chicano y F. López-Vera. Caracterización Hidrogeoquímica de los acuíferos kársticos de la Cuenca y Zapata, Matanzas, Cuba. Voluntad Hidráulica, (91): 21-27, C. Habana, 1999.
- Giménez, E. (1994). Caracterización hidrogeoquímica de los procesos de salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Castellón (España). Tesis Doctoral, 469 pp.
- González, P., J.R. Fagundo, G. Benítez, M. Suárez y J. Ramírez. Influencia de la reducción de sulfatos en los procesos de disolución y precipitación de carbonatos en un acuífero cársico costero. Ingeniería Hidráulica, 20 (3), 41-46, 1999.
- González, A. (1997). La recarga artificial contra la intrusión salina. ¿ Hasta dónde resulta eficaz en las formaciones cársicas?. En: Investigaciones Hidrogeológicas en Cuba. Eds. D.M. Arellano, M.A. Gómez-Martín, I. Antigüedad, Bilbao, 89-103.
- González, A. y R. Feitó (1997). Obras costeras contra la intrusión salina para el beneficio de los recursos explotables de una cuenca subterránea. En: Investigaciones Hidrogeológicas en Cuba. Eds. D.M. Arellano, M.A. Gómez-Martín, I. Antigüedad, Bilbao, 71-86.
- Jiménez, S., E.R. Santiesteban y J.A. Arencibia (1997). Evolución de la intrusión marina marina en el acuífero de la costera Sur de La Habana. En: Investigaciones Hidrogeológicas en Cuba. Eds. D.M. Arellano, M.A. Gómez-Martín, I. Antigüedad, Bilbao, 115-123.
- Morell I., E. Giménez, J.R. Fagundo, A. Pulido-Bosch, M.L. López-Chicano, M.L. Calvache y J.E. Rodríguez. Hydrogeochemistry and karstification in the Ciénaga de Zapata aquifer (Matanzas, Cuba). In: Karst Water and Environmental Impacts, Gunay and Johnson (Editors), Balkema, Rotterdam, Brookfield, 191-198, 1997.

Miller, R.L., W.L. Braford and N.E. Peters (1986). Specific conductance: theoretical considerations and application to analytical quality control. Ú.. Geological Survey Water-Supply. Paper 2311, 27 pp.

Schoeller, H. (1962). Les eaux souterraines. Ed. Masson, Paris, 642 pp.

Wigley, T.N.L. and L.N. Plummer (1976). Mixing of carbonate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

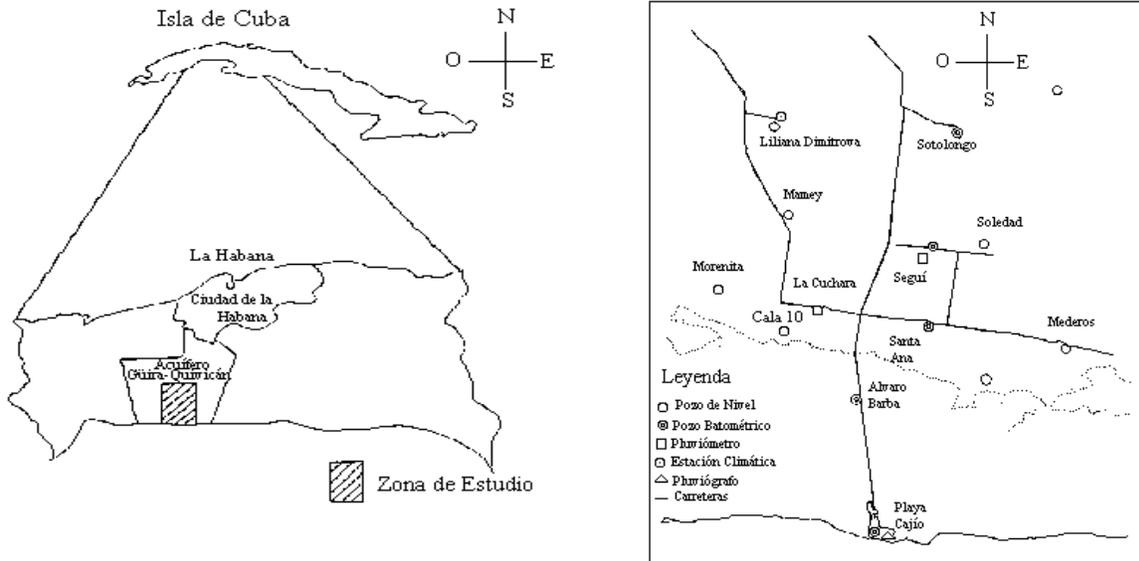


Figura 1. Mapa de localización de la zona de estudio y de ubicación de los puntos de muestreo

Fecha: 14-07-97		Hora: 11:40	
Prof. (m)	Cond. (25 °C)	Temp. (°C)	
1.5	2000	26.1	
2	2000	26.1	
5	2450	25.4	
8	2580	25.3	
10	2740	25.3	
12	2740	25.3	
15	2740	25.4	
17	2740	25.5	
18	2750	25.5	
20	2750	25.5	
20.5	5490	25.6	
21	8700	25.7	
21.5	13170	25.7	
22	17620	25.7	
22.4	21500	25.7	
23	27900	25.8	
24	37400	25.8	
25	42800	25.8	
26	45800	25.9	
30	51600	26.0	
34	52900	26.0	
35	53000	26.0	

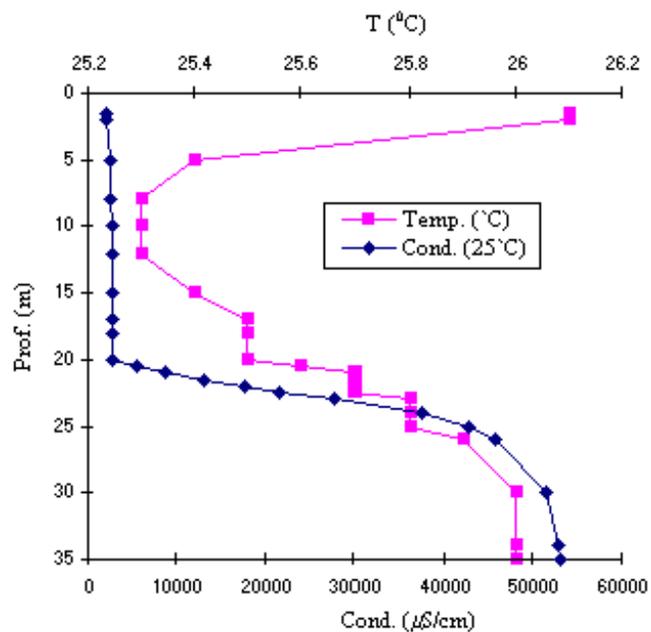


Figura 2. Variación de la conductividad eléctrica y la temperatura con la profundidad en el Pozo Alvaro Barba.

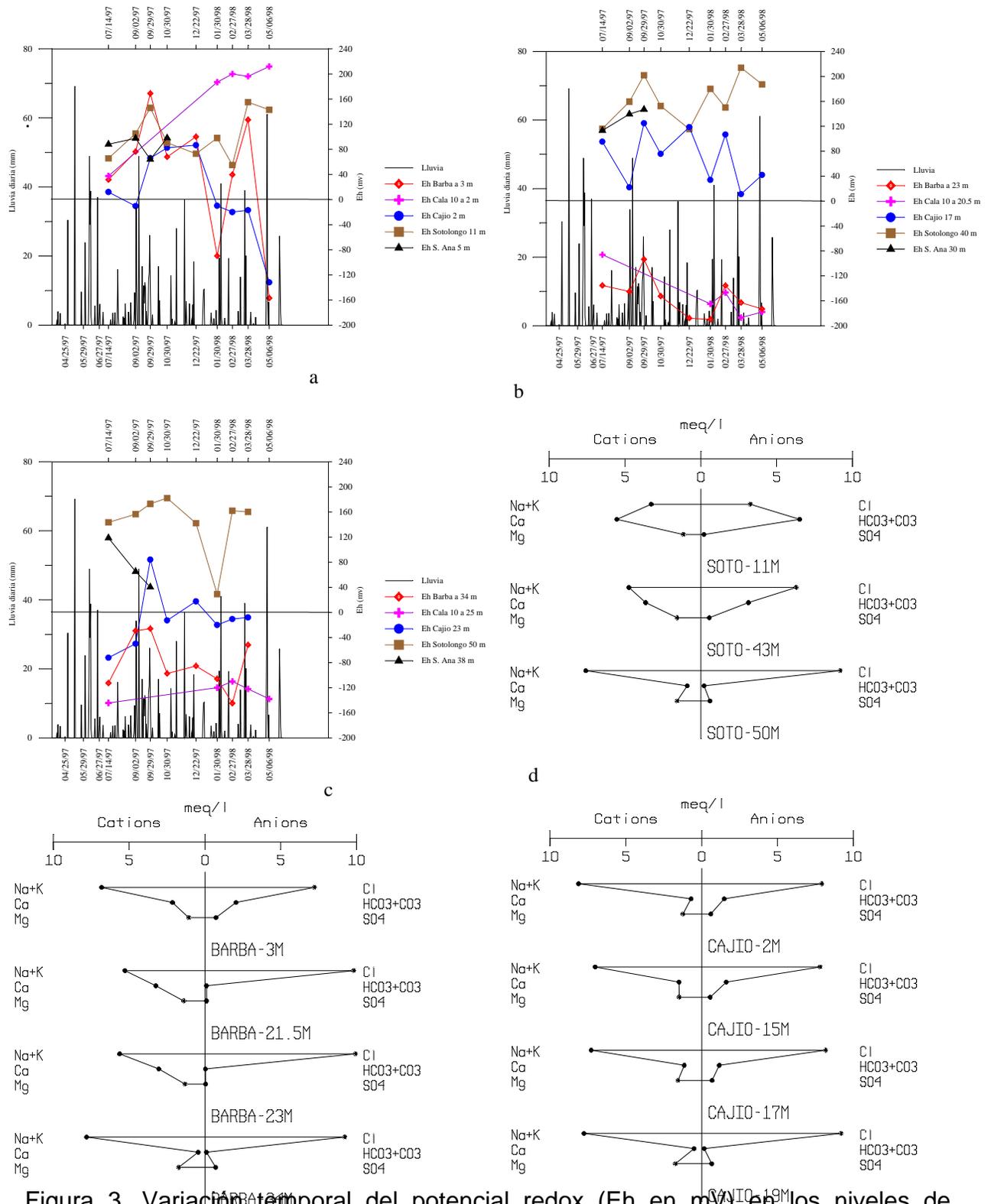
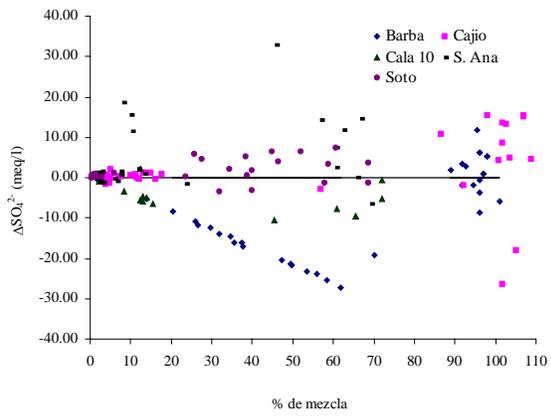
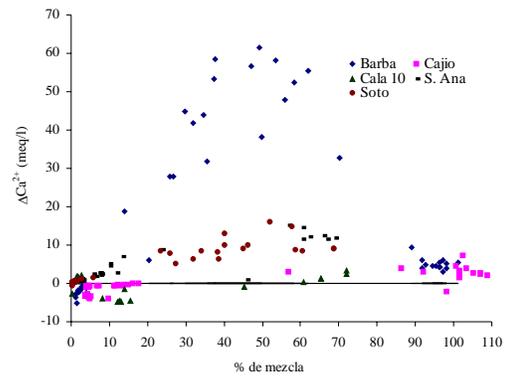


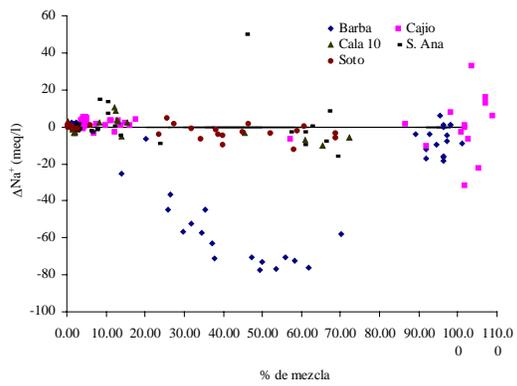
Figura 3. Variación temporal del potencial redox (Eh en mV) en los niveles de profundidad: Superficial (a), Medio (b) y Profundo (c) de los pozos muestreados y patrones hidrogeoquímicos a diferentes profundidades: Sotolongo Díaz (d), Alvaro Barba (e), Playa Cajío (f).



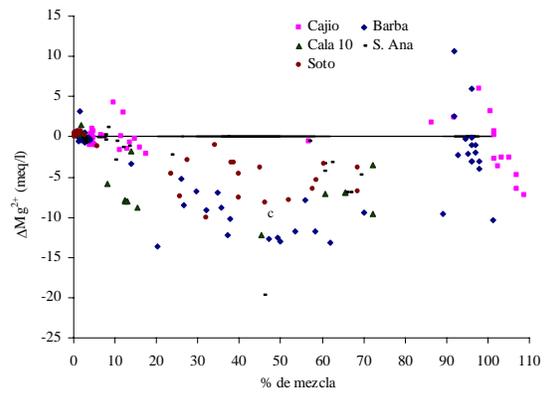
a



b



c



d

Figura 4. Variación de los deltas iónicos con el porcentaje de agua de mar en la mezcla durante el período de enero 1997 a julio 1998 para los iones: SO_4^{2+} (a) Ca^{2+} (b), Na^+ (c) y Mg^{2+} (d).