

PROCESOS GEOQUÍMICOS Y CALIDAD DE LAS AGUAS EN ACUÍFEROS CÁRSICOS

COSTEROS CONTIGUOS A UN HUMEDAL

P. González, J. R. Fagundo, M. Suárez, C. Melián.

Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional

Resumen

En estudios realizados, 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, fundamentalmente en la zona no saturada del acuífero; reducción anaeróbica de sulfatos y oxidación de la materia orgánica, especialmente en las zonas de interfaz 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.

Para evaluar la influencia del humedal en la hidrogeoquímica del sistema se estudia el pozo Alvaro Barba, ubicado dentro del mismo, a la profundidad de 23 m, representativa de la zona de dispersión de mezcla agua dulce-agua de mar.

Los resultados obtenidos muestran la intensidad de los procesos hidrogeoquímicos que se ponen de manifiesto en este pozo, dado por la magnitud de los deltas iónicos (meqv/L) obtenidos, para los iones mayoritarios, los porcentajes de agua de mar en la mezcla y las cantidades de Ca^{2+} precipitados (meqv/L), en forma de carbonatos (calcita, dolomita, y Mg-calcita).

Palabras Claves: hidrogeoquímica, carbonatos, reducción de sulfatos

Abstract

In a study carried out, by means of a systematic sampling program and chemical analysis of field and of laboratory, the main geochemical processes, that control the chemical composition of the waters, in the different hydrogeological zones of the coastal karstic aquifer Güira-Quivicán of the Southern Basin of Havana, were identified. These processes stand out with the oxidation of sulfides, fundamentally in the not saturated zones of the aquifer; following with anaerobic reduction of sulfates and oxidation of the organic matter, especially in the middle and deep zones of the wells, that are suited nears of the muddy area; and calcite and dolomite precipitation in the mixing zones; and ionic exchange, as well as other inherent processes form the mixture seawater-fresh water.

To evaluate the influence of the muddy in the hydrochemistry of the system the well Alvaro Barba, located in the muddy area, at the depth of 23 m, representative of the mixing zone seawater-fresh water, was studying.

The results obtained, show the intensity of the hydrochemical processes that take place in this well, given by the magnitude of the ionic deltas (meqv/L), for the majority ions, the percentages of seawater in the mixture and the quantities of Ca^{2+} (meqv/L) precipitate, from of carbonates (calcite, dolomite, and Mg-calcite).

Key Words : hydrogeochemistry, carbonate, calcite, dolomite

Introducción

Los procesos geoquímicos que tienen lugar en las zonas costeras kársticas 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; Hanshaw y Back, 1980; Back et al, 1986; Giménez, 1994; Fagundo et al., 1996; Morell et al., 1997; Ferrera et al., 1995). 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. 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 (Fagundo y González, 1999).

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), especialmente en el Pozo Alvaro Barba, el cual se encuentra ubicado en una región constituida por un humedal.

El objetivo del trabajo es estudiar el efecto que ejerce el humedal sobre los procesos geoquímicos que se producen en los acuíferos kársticos costeros que originan la calidad del agua.

Marco Geográfico, Hidrogeológico e Hidrogeoquímico

El pozo Álvaro Barba se encuentra ubicado en la zona de humedal del sector hidrogeológico Güira-Quivicán de la Cuenca Sur de la Habana, ubicado entre las coordenadas N 320-345 y E 340-370. Esta 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). Por otra parte la zona del humedal, proporciona un exceso de materia orgánica así como de ácidos orgánicos que influirán en los procesos geoquímicos de disolución de los carbonatos. También se pueden esperar procesos de intercambio iónico entre el calcio disuelto contenido en las aguas subterráneas y la materia orgánica (intercambio iónico directo) o entre la materia orgánica saturada en calcio y el sodio procedente del agua de mar (intercambio iónico inverso). Estos procesos pueden originar una modificación de la composición química del agua subterránea que se dirige al mar, lo cual daría lugar a aguas de tipo mixtas tanto

en sus aniones como cationes, similares a los procesos de interacción agua-roca en condiciones de intercambio iónico

Materiales y Métodos

El pozo Alvaro Barba, como parte de una red de observaciones sistemáticas, que se estableció en el área de estudio (Fig. 1), fue muestreado 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. Para el presente estudio se selecciona la data para la profundidad de 23 metros, representativa de la zona de mezcla agua dulce-agua de mar.

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, 1989). 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 el cálculo de los deltas iónicos, haciendo uso de un software basado en un modelo de balance de masas y mezcla de aguas MODELAGUA (Fagundo-Sierra et al., 2001). El resto del procesamiento se efectuó mediante EXCEL.

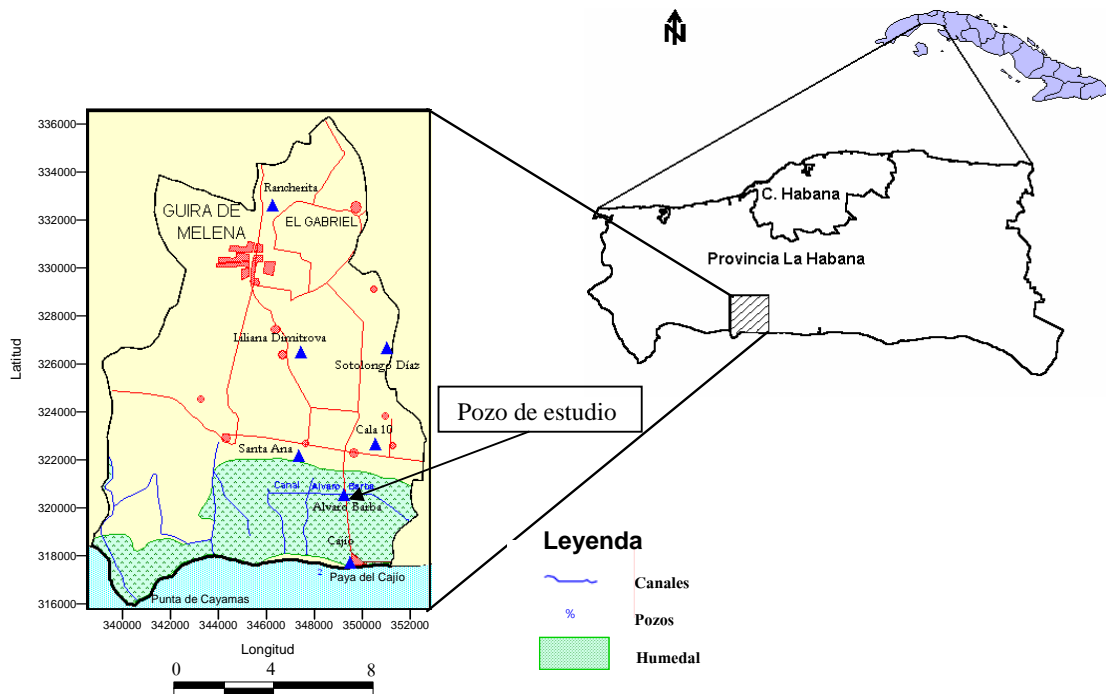


Figura 1. Área de Estudio

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos muestran que, en esta zona las agua son del tipo Clorurada Sódica Cálctica, reflejando la intensidad de los procesos hidrogeoquímicos que se ponen de manifiesto en este pozo, dado por la magnitud de los deltas iónicos (meqv/L) obtenidos, para los iones mayoritarios, los porcentajes de agua de mar en la mezcla y las cantidades de Ca^{2+} precipitados (meqv/L), en forma de carbonatos (calcita, dolomita, y Mg-calcita) (Tab. 1).

Partiendo de la hipótesis de que las variaciones de cada una de estas magnitudes estarán asociadas a los procesos modificadores de la composición química de las aguas naturales y diagenéticos, que acompañan a la intrusión marina, se tendrá que las variaciones en el ΔSO_4^{2-} vendrán dadas por el fenómeno de reducción bacteriana de sulfatos, que depende del porcentaje de agua de mar en la mezcla, pues es del agua de mar que provienen los iones sulfatos, y porque a una cierta salinidad de las aguas de mezcla se inhibe la actividad microbiológica de las bacterias sulfato reductoras y de la cantidad de materia orgánica que se oxida. Las variaciones en el ΔNa^+ y ΔK^+ , vienen dados por el fenómeno de intercambio iónico y también están relacionadas con el porcentaje de agua de mar en

la mezcla (el sodio y el potasio son aportados por el agua de mar) y con la cantidad de materia orgánica presente, que actúa como material intercambiador. Las variaciones en los ΔCa^{2+} , ΔMg^{2+} y ΔHCO_3^- , están determinadas por los procesos de intercambio iónico, que pueden involucrar a los primeros iones, la disolución-precipitación de carbonatos (calcita, dolomita y Mg-calcita) y la reducción de sulfatos que actúa sobre el equilibrio de los carbonatos.

Tabla 1. Resultados obtenidos para el pozo Alvaro Barba a 23 m de profundidad durante el período comprendido entre 01/31/97 y 10/06/98.

Pozo	Fecha	ΔSO_4^{2-}	ΔHCO_3^-	ΔCa^{2+}	ΔMg^{2+}	ΔNa^+	ΔK^+	mCa ²⁺	% Mezcla	Tipo de Agua
Alvaro Barba	01/31/97	-17.52	-3.85	57.78	-10.24	-69.30	-1.61	-23.37	37.75	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	02/27/97	-12.95	-3.85	44.08	-6.74	-55.31	-1.28	-19.24	29.71	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	03/28/97	-21.91	-3.28	60.89	-12.52	-75.31	-1.84	-28.78	49.36	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	04/25/97	-27.61	-2.69	55.12	-13.24	-73.66	-1.93	-33.72	61.86	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	05/29/97	-23.74	-3.26	57.74	-11.77	-74.93	-1.86	-30.82	53.38	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	06/27/97	-20.89	-3.15	56.26	-12.66	-68.51	-1.69	-26.60	47.13	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	07/14/97	-16.41	-3.61	52.85	-12.27	-61.13	-1.46	-22.01	37.30	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	09/02/97	-25.98	-3.20	51.95	-11.76	-70.53	-1.84	-32.19	58.29	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	09/29/97	-24.26	-3.28	47.34	-7.87	-68.31	-1.77	-30.60	55.83	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	10/30/97	-15.09	-4.20	43.28	-6.93	-55.82	-1.11	-20.57	34.63	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	12/22/97	-14.27	-4.03	41.22	-9.10	-50.87	-1.22	-19.97	31.95	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	01/30/98	-11.20	-4.23	27.20	-5.17	-43.68	-1.20	-22.85	25.88	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	02/27/98	-12.23	-4.20	27.09	-8.43	-35.54	-0.34	-17.22	26.59	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	03/28/98	-8.92	-4.10	5.20	-13.62	-5.95	0.27	-14.11	20.34	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	05/06/98	-22.01	-3.47	37.82	-12.99	-69.90	-1.73	-46.80	49.80	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	07/15/98	-16.50	-4.02	31.14	-8.88	-43.53	-1.12	-22.39	35.52	Cl: Na >Ca
Alvaro Barba	10/09/98	-15.98	-3.76	36.55	-10.77	-46.69	-1.28	-22.20	35.50	Cl: Na >Ca

$$m\text{Ca}^{2+} = |\Delta\text{Ca}^{2+}| - (|\Delta\text{Mg}^{2+} + \Delta\text{Na}^+ + \Delta\text{K}^+|)$$

Para poder dilucidar cómo se relacionan entre sí todos estos procesos, se hace una matriz de correlación entre todas estas variables (% de mezcla, ΔSO_4^{2-} , ΔNa^+ y ΔK^+ , ΔCa^{2+} y ΔMg^{2+}) y se añade además mCa²⁺, que representa los miliequivalentes de Ca²⁺ precipitados (signo negativo) o disueltos (signo positivo) (Tab. 2).

Estos resultados muestran cómo correlacionan entre sí, de manera significativa y altamente significativa, el % de mezcla, ΔSO_4^{2-} , ΔHCO_3^- , ΔCa^{2+} , ΔNa^+ , ΔK^+ y mCa²⁺, poniendo al relieve la influencia del humedal, con su aporte de materia orgánica, en la hidrogeoquímica del sistema, y

cómo dependen del porcentaje de agua de mar en la mezcla los procesos de reducción de sulfato, intercambio iónico y precipitación de carbonatos.

Tabla 2. Matriz de correlación

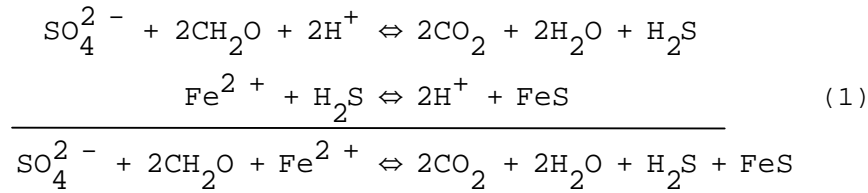
	ΔSO_4^{2-}	ΔHCO_3^-	ΔCa^{2+}	ΔNa^+	ΔK^+	ΔMg^{2+}	mCa^{2+}	%MEZCLA
ΔSO_4^{2-}	1	-0.92**	-0.73*	0.84**	0.83**	0.46	0.80**	-0.99**
ΔHCO_3^-		1	0.68*	-0.73*	-0.75*	-0.61*	-0.70*	0.92**
ΔCa^{2+}			1	-0.94**	-0.88**	-0.22	-0.45	0.72*
ΔNa^+				1	0.96**	0.20	0.71*	-0.84**
ΔK^+					1	0.17	0.73*	-0.84**
ΔMg^{2+}						1	0.40	-0.45
mCaCO_3							1	-0.81**
%MEZCLA								1

** Altamente significativo ($p > 0.995$), * Significativo ($p > 0.995$)

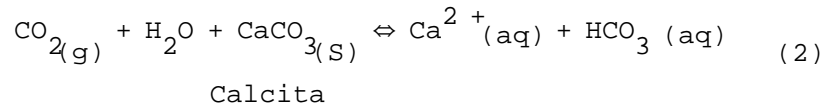
A continuación se presenta una secuencia de procesos y reacciones químicas que pueden explicar la geoquímica de este sistema tan heterogéneo.

1. La presencia del ion SO_4^{2-} , proveniente del agua de mar, en la mezcla, junto a la materia orgánica proporcionada por el humedal, propician la reducción anaeróbica del sulfato, a través de bacterias sulfatoreductoras. Los iones sulfatos se reducen a iones sulfuros, y estos se combinan con el hierro ferroso precipitando en forma de sulfuros (pirita). Este proceso se hace más intenso a medida que aumenta el porcentaje de agua de mar en la mezcla hasta cierto límite, pues la actividad de las bacterias se inhibe en ambiente muy salino.

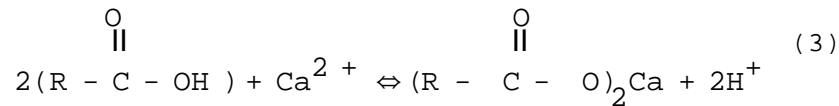
El proceso total se puede representar de la siguiente forma:



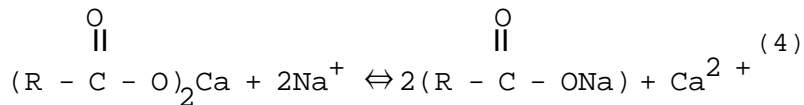
2. El CO_2 y el H_2O generado en la reacción anterior actúa sobre el carbonato de calcio del material acuífero, disolviendo cierta porción del mismo y aportando a la solución iones HCO_3^- y Ca^{2+}



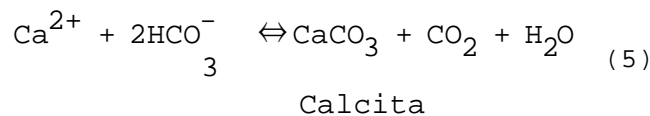
La materia orgánica, constituida, entre otros componentes, por ácidos húmicos y fúlvicos reaccionan con el Ca^{2+} para formar iones complejos de tipo quelatos.

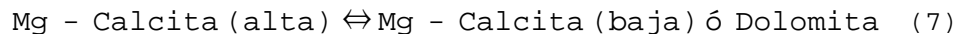
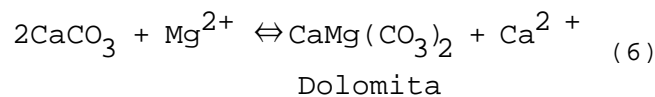


3. Los quelatos de calcio, así formados, intercambian con el sodio marino que invade el acuífero produciéndose un intercambio iónico inverso. En otras palabras, el Ca^{2+} , retenido en la materia orgánica procedente del humedal se intercambia por el Na^+ disminuyendo así el contenido de Na^+ en el agua de mezcla e incrementándose el Ca^{2+} .



4. El exceso de Ca^{2+} , junto a la presencia de Mg^{2+} proveniente del agua de mar, trae consigo la precipitación de carbonatos, ya sea calcita, aragonita, dolomita o la recristalización de Mg-calcita altas a Mg-calcita bajas, según lo favorezcan las condiciones termodinámicas del sistema.





Estos procesos pueden generar CO₂ capaz de disolver nuevamente roca carbonatada e inducir un nuevo intercambio iónico creando así un tipo de reacción en cadena.

Los resultados obtenidos en este apartado muestran la complejidad de la hidrogeoquímica de aquellos acuíferos cársicos afectados por la *intrusión marina*, donde las condiciones naturales favorecen, la ocurrencia de todos los procesos modificadores y diagenéticos que acompañan a la misma, además de plantear, de una manera simplificada, la secuencia de los procesos y reacciones químicas que explican la geoquímica de este sistema tan heterogéneo.

Conclusiones

El presente estudio muestra que los parámetros % de mezcla, ΔSO_4^{2-} , ΔHCO_3^- , ΔCa^{2+} , ΔNa^+ , ΔK^+ y $m\text{Ca}^{2+}$ correlacionan entre sí, de manera significativa y altamente significativa. Esto evidencia la influencia del humedal en los procesos modificadores que acompañan a la *intrusión marina*, la relación entre los mismos, y permite establecer una secuencia de procesos y reacciones químicas que explican la geoquímica del sistema, los cuales conforman un ciclo iniciado por la reducción de sulfatos, seguida por la disolución de carbonatos, el intercambio iónico y la precipitación de carbonatos, produciendo de esta forma aguas del tipo Clorurdas Sódicas Cálcidas.

Bibliografía

- ALVAREZ, E, J.R. FAGUNDO E I. VINARDELL (1998). Automatización del control de los parámetro químico 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 (1989). Standards Methods for the Examination of Water and Waste Water.

- BACK W., B. B. HANSHAW, J.S. Herman y J. N. Van Driel (1986). Differential dissolution of a Pleistocene reef in the ground-water mixing zone of coastal Yucatan, Mexico. *Geology*, 14 (2), 137-140.
- FAGUNDO J. R, P. GONZÁLEZ, V. FERRERA, G. BENÍTEZ y R. FURET (1996). Intensificación de la corrosión química por la actividad humana en los acuíferos kársticos del occidente de Cuba. En: "Contribuciones a la hidrogeología y medio ambiente en Cuba". Eds.: J.R. Fagundo Castillo, D. Pérez Franco, A. Alvarez Nodarse, J. M. García e I. Morell. Universidad de Castellón (España), 51-67.
- FAGUNDO, J.R. Y P. GÓNZALEZ (1999). 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.
- FAGUNDO-SIERRA J., J. R. FAGUNDO, P. GONZÁLEZ, M. SUÁREZ, C. MELIÁN (2001). *MODELAGUA*, software para la determinación del origen de la composición química de las aguas minerales. Registro 08280-08280 (CENDA).
- FERRERA V., J.R. FAGUNDO y G. B. BENÍTEZ (1995). Caracterización hidrogeoquímica de las aguas de la cuenca cársica Costera Sur, tramo Güira-Quivicán, (Provincia Habana). En *el Karst y los Acuíferos Karsticos*. A. Pulido-Bosch, J.R. Fagundo, J.E. Rodríguez. 227-238.
- GIMÉNEZ E. (1994). Caracterización hidrogeoquímica de los procesos de salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Catellón (España).
- 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. Antiguiedad, Bilbao, 89-103.
- HANSHAW B. B y W BACK (1980). Chemical mass-wasting of the northern Yucatan Peninsula by groundwater dissolution. *Geology*, 8: 222-224.

MILLER, R.L., W.L. BRAFORD AND N.E. PETERS (1986). Specific conductance: theoretical considerations and application to analytical quality control. U.S. Geological Survey Water-Supply. Paper 2311, 27 pp.

MORELL I., A. PULIDO-BOSCH, J. R. FAGUNDO, F. LÓPEZ-VERA, M. LÓPEZ-CHICANO y P. GONZÁLEZ (1997). Caracterización de los acuíferos kársticos de la cuenca Zapata, Matanzas, Cuba. En: I Congreso Ibérico de Geoquímica. VII Congreso de Geoquímica de España. Editor: CEDEX, Soria (España): 367-374.

WIGLEY, T. M. L. y L. N. PLUMMER (1976). Mixing of carbonate waters. Geochim. Cosmochim. Acta. 40: 489-995.