

RELACIONES ENTRE POTENCIALES REDOX Y CONCENTRACIONES DE SULFUROS EN AGUAS TERMALES DE CUBA

Juan Reynerio Fagundo Castillo, Patricia González Hernández, Márgaret Suárez Muñoz

Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional, Calle 44 y 5ta Avenida. Playa, Ciudad de La Habana, E-mail: juanrfag@ifomed.sld.cu

RESUMEN

Se comparan las mediciones de potenciales de oxidación – reducción de aguas termales de Cuba, determinadas en el campo, con las magnitudes calculadas con la ecuación de Nerst. Mediante relaciones de Eh – pH, calculadas a partir de ecuaciones termodinámicas correspondientes a los sistemas de equilibrios $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{HS}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{FeS}_2$ y $\text{FeS}_2 - \text{H}_2\text{S}$ a 25, 30 y 40 $^{\circ}\text{C}$, se definen las zonas de estabilidad de cada especie sulfurada y la ubicación de los datos en las mismas. También se calcula la magnitud $\Delta\text{Eh} = -(\text{Eh}_{\text{real}} - \text{Eh}_{\text{teorico}})$, la cual correlaciona significativamente con el logaritmo de la concentración de H_2S .

Se demuestra que es posible estimar valores de potencial redox y concentraciones de sulfuros aceptables para fines prácticos, mediante el uso de ecuaciones determinadas por modelos termodinámicos y empíricos.

INTRODUCCIÓN

Los procesos de oxidación reducción (redox) implican transferencia de electrones entre constituyentes disueltos, gases o sólidos. Ellos juegan un importante papel en los ecosistemas acuáticos y controlan la distribución en ese medio, de una gran variedad de especies (O_2 , Fe^{2+} , Mn^{2+} , FeS_2 , H_2S , NO_3^- , NO_2^- , CH_4 , etc.).

Muchos de estos procesos, sin embargo, proceden en el medio natural a velocidades despreciables, a menos que medien bacterias capaces de catalizar la reacción. Ese es el caso del proceso de reducción de sulfato por la materia orgánica, el cual en presencia de bacterias del género *Desulfovibrio*, ocurre rápidamente tanto en los acuíferos como en los sedimentos marinos (Appelo y Postma, 1993). Las bacterias se adaptan a condiciones extremas de pH, presión y temperatura, ya que se ha detectado la ocurrencia de estos procesos en sedimentos de la Antárctica y en aguas termales.

La presencia de este proceso se manifiesta por la ocurrencia de sulfuros y de potenciales redox, que pueden variar, aproximadamente, entre + 0.25 a – 0.25 V a pH 7, aunque el proceso alcanza su mayor intensidad con un pH más bajo y con valores de Eh más negativos. El contenido de H_2S es mayor a pH ácido que alcalino, mientras que el ion HS^- prevalece a pH básico.

Las mediciones de Eh suelen hacerse en el campo mediante multímetros portátiles, aunque existen diferentes fuentes de error, tales como el establecimiento lento del equilibrio químico, especialmente cuando es escasa la presencia de materia orgánica y bacterias, la existencia de varios pares redox, así como la contaminación de la muestra por el oxígeno del aire. Por tal motivo, es conveniente acompañar las mediciones de campo con cálculos basados en modelos termodinámicos y empíricos.

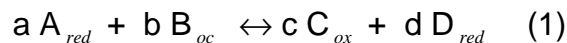
En este trabajo se determinan las regularidades y las relaciones matemáticas que se presentan entre el potencial de oxidación – reducción y el contenido de sulfuro de un grupo de aguas minerales sulfuradas de Cuba determinadas en el campo por el colectivo de trabajo.

ASPECTOS BÁSICOS DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Procesos de oxidación - reducción

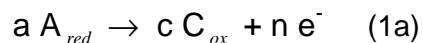
Un proceso redox consiste en una reacción química entre especies que actúan como oxidantes (aceptoras de electrones que se encuentran en estado oxidado) y reductoras (donoras de electrones que se encuentran en estado reducido). El mismo da lugar a productos constituidos por especies oxidadas y reducidas respectivamente.

Aunque las soluciones acuosas no contienen electrones libres, es conveniente expresar las reacciones de oxidación – reducción mediante pares redox, como si estas reacciones se produjeran por separado. Así, para la ecuación general:



Donde: red, representa especies en estado reducido y ox, especies en estado oxidado.

La ecuación (1) puede expresarse mediante los siguientes pares:



En términos de energías libres de Gibbs ΔG_r , (1) se expresa como:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln \frac{(C_{ox})^c (D_{red})^d}{(A_{red})^a (B_{oc})^b} \quad (2)$$

Donde: ΔG_r^o es la energía libre estándar de Gibbs, R la constante de los gases ideales ($8.314 \cdot 10^{-3}$ KJ/ grados mol; T la temperatura absoluta (298.15 °K (25 °C); a, b, c, d son los coeficientes de la ecuación, y (2) representa las actividades de las especies.

Para cada par redox se puede establecer:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln \frac{(C_{ox})^c}{(A_{red})^a} \quad (2a)$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln \frac{(B_{oc})^b}{(D_{red})^d} \quad (2b)$$

En forma generalizada, (2a) y (2b) se pueden transformar en (2c):

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT + RT \ln \frac{(\text{Producto} - \text{actividades} - \text{especies} - \text{oxidadas})}{(\text{Producto} - \text{actividades} - \text{especies} - \text{reducidas})} \quad (2c)$$

Teniendo en cuenta que la energía libre de Gibbs se relaciona con el potencial redox Eh, mediante la expresión:

$$\Delta G = - n F E_h \quad (3)$$

Donde: n es el número de electrones transferidos y F la constante de Faraday (96.42 KJ/Voltios equivalente gramo).

Igualando (2b) con (3), se obtiene:

$$E_h = - \frac{\Delta G_r}{nF} = - \frac{\Delta G_r^o}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Producto} - \text{actividades} - \text{especies} - \text{oxidadas})}{(\text{Producto} - \text{actividades} - \text{especies} - \text{reducidas})} \quad (4)$$

Considerando que $-\frac{\Delta G_r^o}{nF} = E_o$ (5),

es el potencial electrolítico estándar, y transformado los logaritmos neperianos en logaritmos vulgares, se obtiene la ecuación (6) conocida como ecuación de Nerst:

$$E_h = E_o + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{(\text{Producto} - \text{actividades} - \text{especies} - \text{oxidadas})}{(\text{Producto} - \text{actividades} - \text{especies} - \text{reducidas})} \quad (6)$$

La fortaleza del par redox se mide por el potencial de oxidación-reducción o potencial redox, mediante la ecuación (6). A partir de esta ecuación, también se puede deducir la proporción de iones presentes en solución en forma de uno u otro de los estados de oxidación-reducción.

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.

Además, se suele utilizar la magnitud pE para describir la actividad relativa de los electrones. Por definición:

$$pE = - \log (e) \quad (7)$$

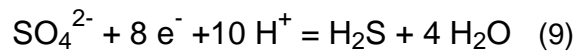
El pE es una magnitud adimensional análoga a la expresión pH, utilizada para describir la actividad del protón o ion hidrógeno. El pE de una solución mide su tendencia oxidante o reductora. Esta magnitud está relacionada con el Eh por la expresión.

$$pE = \frac{F}{2.303RT} - E_h \quad (8)$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C, } E_h = 0.059 \text{ pE} \quad (8a).$$

Aplicación de la ecuación de Nerst al par redox $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$.

En este caso la reacción redox se puede expresar por:



Aplicando la ecuación de Nerst (sustituyendo R, T, F por sus valores), se obtiene para 25°C :

$$E_h = E^o + \frac{0.059}{8} \log \frac{(a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+}^{10})}{(a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}_2\text{O}}^4)} \quad (10)$$

La magnitud E^o puede calcularse a partir de la Energía libre de Gibbs (5):

$$E^{\circ} = \frac{-1}{nF} (\Delta G_{H_2S}^{\circ} + 4 \Delta G_{H_2O}^{\circ} - \Delta G_{SO_4^{2-}}^{\circ}) \quad (11)$$

Sustituyendo n, F y los valores de Energía libre de Gibbs en (11), se obtiene:

$E^{\circ} = 0.3$ Voltios. Asumiendo que la actividad del hidrógeno $a_H = 10^{-pH}$ y $a_{H_2O} = 1$ y sustituyendo en (10):

$$Eh = 0.3 + 7.375 \cdot 10^{-3} \log \left[\frac{a_{SO_4^{2-}} (10^{-pH})^{10}}{4a_{H_2S}} \right] \quad (12)$$

Aplicando las propiedades de los logaritmos:

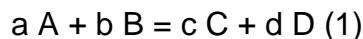
$$Eh = 0.3 + 7.375 \cdot 10^{-3} [\log (a_{SO_4^{2-}}) - \log (a_{S_2H}) - 10 pH] \quad (12a)$$

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 el sistema Fe – O – H₂O – S 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.

Para calcular las ecuaciones que definen el sistema de equilibrios Fe – O – H₂O – S a 25 °C, es necesario considerar, para cada ecuación de equilibrio de tipo:



involucrada en el sistema, las expresiones del potencial químico y de las energías libres de Gibbs.

La energía libre de Gibbs por mol de reacción, ΔG_r es la diferencia entre las energías libres de Gibbs de los productos y de los reaccionantes:

$$\Delta G_r = \Delta G_r \text{ Productos} - \Delta G_r \text{ Reaccionantes} \quad (1c)$$

la cual, en el equilibrio es equivalente a:

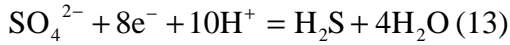
$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2)$$

Antes de que se calculen los límites de los sistemas que involucran al azufre elemental (o cualquier sulfuro), se debe asignar un valor $\sum S$. En este caso se usará $\sum S = 10^{-2}$ como ejemplo. Por encima los límites SO₄²⁻ - H₂S o SO₄²⁻ - HS⁻, todo el azufre disuelto debe encontrarse en forma de sulfato, de que se puede asumir $a_{SO_4^{2-}} \approx 10^{-2}$ que:

Por debajo de este límite y a pH menor de 7, $a_{H_2S} \approx 1$ mientras que a $pH > 7$, $a_{HS^-} \approx 1$. Esto tiene lugar muy cerca de las fronteras entre estas fases, lo cual constituye una simplificación de poco uso.

Los límites en los diagramas Eh o pe vs pH, se calculan a partir de las siguientes ecuaciones:

Sistema : $H_2S - SO_4^{2-}$

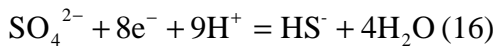


$$\log Keq = \log \left(\frac{a_{H_2S}}{a_{SO_4^{2-}}} \right) + 8 pe + 10 pH \quad (14)$$

Asumiendo una relación de 1 y calculando Keq a partir de los datos (anexo 1) se obtiene :

$$pe = 5.08 - \frac{5}{4} pH \quad (15)$$

Sistema : $HS^- - SO_4^{2-}$

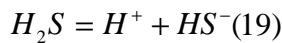


$$\log Keq = \log \left(\frac{a_{HS^-}}{a_{SO_4^{2-}}} \right) + 8 pe + 9 pH \quad (17)$$

Asumiendo una relación de 1 y calculando Keq a partir de los datos (anexo 1) se obtiene :

$$pe = 4.20 - \frac{9}{8} pH \quad (18)$$

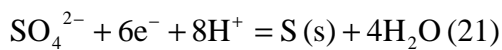
Sistema : $H_2S - HS^-$



$$\log Keq = \log \left(\frac{a_{HS^-}}{a_{H_2S}} \right) - pH \quad (20)$$

Haciendo la relación $\frac{a_{HS^-}}{a_{H_2S}} = 1$ y calculando Keq, $pH = 6.99$ (20a)

Sistema : $SO_4^{2-} - S$



$$\log Keq = \frac{a_{H_2O}^4}{a_{SO_4^{2-}} \cdot a_e^6 \cdot a_{H^+}^8} \quad (22)$$

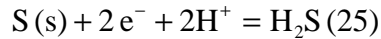
$$\log Keq = 6 pe + 8 pH - \log(a_{SO_4^{2-}}) \quad (23)$$

Considerando $a_{SO_4^{2-}} \approx 10^{-2}$ y calculando Keq se obtiene $pe = 5.62 - \frac{4}{3} pH$ (24)

En este límite, la actividad de las especies de azufre disueltas en equilibrio con el azufre sólido es 10^{-2} . Por debajo de este límite, las actividades en equilibrio de las especies de azufre son

menores que 10^{-2} . Así en la medida que los valores de ΣS decrecen, el tamaño del campo de estabilidad del azufre sólido se hace más pequeño.

Sistema : $S - H_2S$



$$K_{eq} = \frac{a_{H_2S}}{a_{e^-}^2 \cdot a_{H^+}^2} \quad (26)$$

$$\log K_{eq} = \log a_{H_2S} + 2pe + 2pH \quad (27)$$

Considerando $a_{H_2S} = 10^{-2}$ y calculando K_{eq} se obtiene :

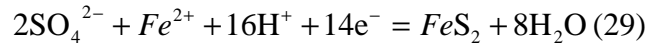
$$pe = 3.44 - pH \quad (28)$$

Donde los límites convergen con el límite $SO_4^{2-} - H_2S$, se requieren cálculos más precisos debido a que ambas especies, H_2S y SO_4^{2-} .

El límite SO_4^{2-} y S^0 es probablemente el más importante límite redox en la química de las aguas naturales. Para muchos metales de transición este representa, aproximadamente, la línea que divide cuando son estables los óxidos, carbonatos o iones solubles de cuando son estables los sulfuros insolubles (considerando la presencia de algún sulfuro). La reducción de sulfatos tiene también un mayor impacto en los sistemas biológicos,

El límite superior de la pirita está dado por el límite entre FeS_2 o Fe^{2+} o Fe_2O_3 . Los sulfuros de hierro se encuentran presentes en concentraciones extremadamente pequeñas de especies de sulfuros disueltas, de modo que podemos anticipar que el límite superior de estabilidad de piritas puede encontrarse por encima del límite de sulfato-sulfuro, lo cual es correcto $SO_4^{2-} = \Sigma S$ a un límite de pirita.

Sistema : $Fe^2 - FeS^{2-}$

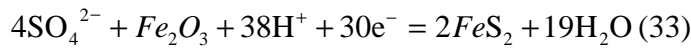


$$\log Keq = \frac{a_{H_2O}^8}{a_{SO_4^{2-}}^2 a_{Fe^{2+}} a_e^{14} a_{H^+}^{16}} \quad (30)$$

$$\log Keq = 14pe + 16 pH - 2\log(a_{SO_4^{2-}}) - \log(a_{Fe^{2+}}) \quad (31)$$

Considerando $a_{SO_4^{2-}} \approx 10^{-2}$ y $a_{Fe^{2+}} \approx 10^{-6}$ y calculando Keq, se obtiene : $pe = 5.49 - \frac{8}{7} pH$ (32)

Sistema : $Fe_2O_3 - FeS_2$

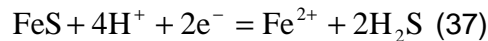


$$\log Keq = \frac{a_{H_2O}^{19}}{a_{SO_4^{2-}}^4 a_e^{30} a_{H^+}^{38}} \quad (34)$$

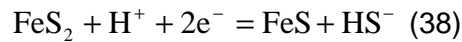
$$\log Keq = 30pe + 38 pH - 4 \log(a_{SO_4^{2-}}) \quad (35)$$

Considerando $a_{SO_4^{2-}} \approx 10^{-2}$ y calculando Keq, se obtiene : $pe = 6.27 - \frac{38}{30} pH$ (36)

El azufre en la pirita se encuentra en un estado de oxidación formal superior que en H_2S o el equivalente FeS . Así a bajos valores de pe, la pirita se hace inestable con respecto al Fe^{2+} a bajos pH.



e inestable con respecto a FeS a altos pH



Los límites representan las reacciones anteriores, ploteadas por debajo de pH y por encima de pH 11 respectivamente, en el diagrama de estabilidad a valores de $\Sigma S = 10^{-2}$ (Drever, 1988). Los límites más bajos en la curva de estabilidad, correspondiente a la formación de pirita no parecen importantes, pero a medida que ΣS decrece, el campo de estabilidad de la pirita se contrae y este límite ocurre en una región de pe-pH más típica de las aguas naturales.

A continuación se resumen las expresiones calculadas, para diferentes temperaturas:

Tabla 1. Equilibrios y Expresiones del diagrama Eh-pH para diferentes temperaturas.

No	Sistemas de fases y Ecuación de equilibrio	Expresión termodinámica	Expresión Eh-pH
1	Sistema: $H_2S - SO_4^{2-}$ $SO_4^{2-} + 8e^- + 10H^+ = H_2S + 4H_2O$	$\log K_{eq} = \log \frac{a_{H_2S}}{a_{SO_4}} + 8pe + 10pH$	PH < 7 Eh=0.29977-0.07375pH (25 °C) (1) Eh=0.29988-0.0750pH (30 °C) (2) Eh=0.29997-0.0775pH (40 °C) (3)
2	Sistema: $HS^- - SO_4^{2-}$ $SO_4^{2-} + 8e^- + 9H^+ = HS^- + 4H_2O$	$\log K_{eq} = \log \frac{a_{HS}}{a_{SO_4}} + 8pe + 9pH$	PH > 7 Eh=0.2483-0.0664pH (25 °C) (4) Eh=0.2483-0.0675pH (30 °C) (5) Eh=0.2484-0.06975pH (40 °C) (6)
3	Sistema: $H_2S - HS^-$ $H_2S = H^+ + HS^-$	$\log K_{eq} = \log \frac{a_{HS}}{a_{H_2S}} - pH$	pH=7.0 (7) pH=6.9 (8) pH=6.7 (9)
4	Sistema: $Fe^{2+} - FS_2$ $4Fe_2O_3 + 4SO_4^{2-} + 38H^+ + 30e^- = 2FS_2 + 11H_2O$	$\log K_{eq} = -4 \log a_{SO_4} + 30pe + 38pH$	$a_{SO_4} = 10^{-2}$, $a_{Fe} = 10^{-6}$ Eh=0.3242-0.06743pH (25 °C) (10) Eh=0.3297-0.06857pH (30 °C) (11) Eh=0.3407-0.07086pH (40 °C) (12) $a_{SO_4} = 10^{-1.4}$; $a_{Fe} = 10^{-4.75}$ Eh=0.3331-0.07086pH (40 °C) (13)
5	Sistema: $Fe_2O_3 - FS_2$ $2SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 16H^+ + 14e^- = FS_2 + 8H_2O$	$\log K_{eq} = -2 \log a_{SO_4} - \log a_{Fe^{2+}} + 14pe + 16pH$	$a_{SO_4} = 10^{-2}$ Eh=0.3699-0.0747pH (25 °C) (14) Eh=0.3676-0.076pH (30 °C) (15) Eh=0.3693-0.0785pH (40 °C) (16) $a_{SO_4} = 10^{-1.4}$; $a_{Fe} = 10^{-4.75}$ Eh=0.3743-0.0785pH (40 °C) (17)

Consideraciones:

$$\frac{a_{H_2S}}{s_{SO_4}} = \frac{a_{HS}}{s_{SO_4}} = \frac{a_{HS}}{s_{H_2S}} = 1$$

$$\sum S = (a_{SO_4} + a_{HSO_4} + a_{SO_4} + a_{H_2S} + a_{HS} + a_S) = 10^{-6}$$

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizaron en el campo mediciones de temperatura, pH, potencial redox mediante pHmetro y medidor de temperatura y potencial redox (Eh) modelo HI-8424, marca HANNA. Los contenidos de H_2S fueron también determinados "in situ" mediante las técnicas analíticas estándar (APHA, AWWA, WPCF, 1989). Los correspondientes datos aparecen en los trabajos publicados al respecto por en colectivo de CENTERVISA (González et al, 2000; 2001; Llerena et al, 1999).

Las ecuaciones termodinámicas calculadas, correspondientes al par redox $SO_4^{2-} - H_2S$ y a los diagramas de estabilidad Eh – pH, así como las utilizadas para calcular los potenciales redox teóricos (Tab. 1), fueron deducidos a partir las energías libres de Gibbs y las relaciones formuladas por Drever (1982).

Las actividades fueron calculadas mediante el sistema informático HIDROGEOQUIN (Fagundo-Sierra et al, 2003).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cálculo del potencial redox a partir de la ecuación de Nerst

En la tabla 2 se presentan los resultados de las mediciones y determinaciones analíticas efectuadas a las aguas termales estudiadas, mediante las técnicas descritas.

Tabla 2. Principales propiedades físicas y químicas de las aguas minerales sulfuradas de Cuba

No	T (°C)	pH	Eh (mV)	TSS (mg/l)	H ₂ S (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	Cl (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Na+K (mg/l)
1	22.7	7.09	-365	1107	198.9	738.1	8.0	158.4	100.0	45.6	157.1
2	23.7	7.36	-317	1142	21.6	597.8	57.2	170.4	46.0	22.2	248.6
3	26.1	7.04	-238	760	8.1	359.9	27.9	165.6	98.0	13.2	95.2
4	36.0	7.15	-254	1055	4.0	304.6	31.8	709.0	326.7	36.0	32.6
5	36.0	7.40	-325	1407	6.0	283.2	17.6	1026.6	425.8	49.2	30.8
6	31.0	7.60	-317	1531	38.5	319.0	61.0	1220.0	504.0	57.0	76.0
7	27.0	7.00	-290	520	15.00	384.0	69.0	23.0	97.9	31.0	23.0
8	27.1	7.23	-248	470	7.8	311.2	22.7	19.2	76.1	14.6	26.2
9	27.0	6.88	-235	573	8.6	390.4	24.9	19.2	96.0	21.6	20.7
10	24.8	7.30	-260	686	10.0	457.6	43.3	9.6	123.3	12.6	39.5
11	51.0	6.80	-303	47074	11.2	202.0	27799.0	3999.0	1679.0	1389.0	15902.0
12	41.2	6.29	-276	52801	8.3	213.5	26304.1	7195.7	1596.8	1303.2	16187.6
13	35.9	6.45	-266	51500	7.0	210.5	25948.4	6716.2	1596.0	1303.2	15726.3
14	40.1	6.53	-248	51500	6.0	210.5	25949.4	6716.2	1596.8	1303.2	15726.3
15	35.5	6.51	-93	47645	0.3	243.0	27735.0	3924.0	1702.0	1292.0	15720.0
16	36.0	9.08	-66	2005	0.9	48.5	1035.0	182.0	63.0	1.2	675.0
17	36.8	8.75	-269	1007	0.3	9.2	1066.4	201.6	63.8	0.0	735.1
18	30.8	7.01	-206	585	1.0	339.2	40.1	43.2	69.8	24.1	68.5
19	30.9	7.72	-119	590	0.9	341.6	40.5	40.3	69.8	23.6	74.5

Fuentes (Yacimiento): 1) Pozo P-55 (El Sitio); 2) M. Sulfuroso (Mil Cumbres); 3) M. Azufre (Cacarajícara); 4) M. El Templado, 5) M. La Gallina (San Diego de los Baños); 6) M-1 (Bermejales); 7) M. Cercano al Balneario (Soroa); 8) M. Pozo Brocal, 9) M. San Juan Sulfuroso (Las Terrazas); 10) M. Pedernales (Cayajabos), 11) M. El Guapo, 12) M. Carabaña, 13) M. Hongos, 14) M. Garganta, 15) M. Belleza (Elguea); 16) M. del Chorrito, 17) M. Piscina Grande del Gimnasio (Ciego Montero); 18) M. El Chorrito, 19) M. Piscina Termal (San José de los Lagos).

Las muestras comprenden una amplia gama de facies hidroquímicas o tipos de aguas sulfuradas: bicarbonatadas, sulfatadas, cloruradas y mixtas, donde los cationes mayoritarios son calcio, sodio, magnesio o combinaciones de ellos (Fig. 1). Por sus propiedades terapéuticas, estas aguas clasifican como sulfuradas de diferente naturaleza (Tab. 3) y por su temperatura como hipotermas, mesotermas e hipotermas, de acuerdo a la Norma Cubana de Aguas Minerales (N.C. 93-01-218; 1995).

Tabla 3. Grupos balneológicos correspondientes a las aguas minerales sulfuradas estudiadas.

No Grupo	Grupos Balneológicos	Yacimiento	No fuentes
1	Sulfuradas, cloruradas sódicas, bromo-yoduradas, (mesotermales E hipertermales).	Elguea	5
2	Sulfuradas, cloruradas sódicas (mesotermales).	Ciego Montero	3
3	Sulfuradas, sulfatadas cálcicas, fluoradas, ligeramente radónicas (mesotermales).	San Diego Baños	2
4	Sulfuradas, sulfatadas cálcicas (hipotermales).	San Diego Baños	1
		Bermejales	1
5	Sulfuradas, bicarbonatadas sódicas (hipotermales).	Mil Cubres	1
		Bermejales	1
6	Sulfuradas, bicarbonatadas mixtas (mesotermales).	Ciego Montero	1
	Sulfuradas, bicarbonatadas mixtas (hipotermales).	El Sitio	1
7	Sulfuradas cálcicas (hipotermales).	Las Terrazas	2
		Cayajabos	2
8	Sulfuradas mixtas (hipotermales).	Cacarajícara	1
		Soroa	1
		San José lagos	3

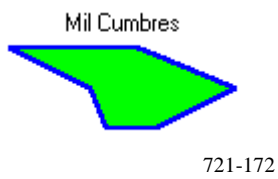
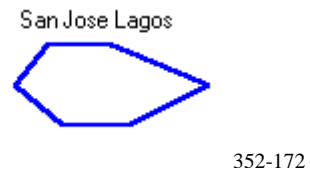
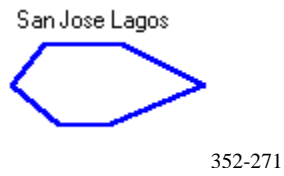
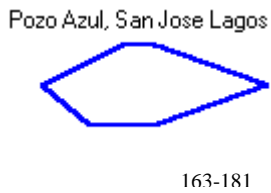
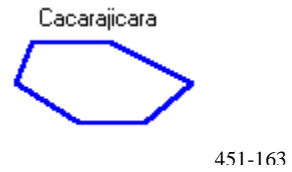
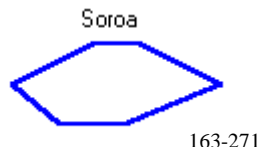
Con el objetivo de comparar el valor del potencial de oxidación - reducción medido en el campo con el calculado mediante la ecuación de Nerst (12a):

$$Eh = 0.3 + 7.375 \cdot 10^{-3} [\log (a_{SO_4^{2-}}) - \log (a_{S_2H}) - 10 \text{ pH}] \quad (12a),$$

se determinaron las actividades del sulfato mediante el código HIDROGEOQUIN y se calculó la actividad del sulfhídrico asumiendo que el correspondiente coeficiente de actividad es igual a la unidad ($\gamma_{H_2S} = 1$). Sustituyendo los valores de las actividades y el pH en la ecuación (12a), fueron obtenidos los potenciales redox que aparecen en la tabla 4.

Bicarbonatadas

Na+K	_____	Cl
Ca	_____	HCO ₃ +CO ₃
Mg	_____	SO ₄



Sulfatadas



Cloruradas

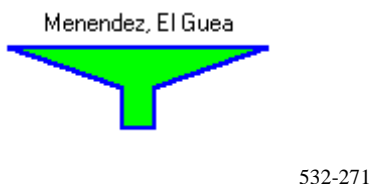


Figura 1. Patrones hidrogeoquímicos de las aguas minerales sulfuradas estudiadas

Tabla 4. Propiedades físicas y químicas de las aguas minerales sulfuradas estudiadas, utilizados para los cálculos del potencial redox (Eh calc.).

No	T (°C)	pH	Eh (V)	TSS (mg/l)	a_{SO_4} (mg/l) $\cdot 10^3$	a_{H_2S} (mg/l) $\cdot 10^3$	Eh calc. (V)	E (%)
1	22.7	7.09	-0.365	1107	1.310	5.580	-0.228	37.5
2	23.7	7.36	-0.317	1142	1.543	0.635	-0.240	24.3
3	26.1	7.04	-0.238	760	1.415	0.238	-0.213	10.5
4	36.0	7.15	-0.254	1055	0.886	0.118	-0.217	14.6
5	36.0	7.40	-0.325	1407	7.086	0.177	-0.234	28.0
6	31.0	7.60	-0.317	1531	8.369	1.132	-0.254	19.9
7	27.0	7.00	-0.290	520	0.259	0.441	-0.218	24.8
8	27.1	7.23	-0.248	470	0.163	0.229	-0.234	4.0
9	27.0	6.88	-0.235	573	0.157	0.253	-0.209	11.1
10	24.8	7.30	-0.260	759	0.078	0.294	-0.243	6.5
11	51.0	6.80	-0.303	47074	19.692	0.329	-0.188	38.0
12	41.2	6.29	-0.276	52801	32.481	0.244	-0.148	46.4
13	35.9	6.45	-0.266	51500	36.189	0.206	-0.159	40.2
14	40.1	6.53	-0.248	51500	35.730	0.176	-0.164	33.9
15	35.5	6.51	-0.093	47645	20.680	0.009	-0.155	23.6
16	36.0	9.08	-0.066	2005	1.659	0.026	-0.356	318.3
17	36.8	8.75	-0.269	2076	0.883	0.009	-0.331	23.0
18	30.8	7.01	-0.206	585	2.838	0.118	-0.209	1.5
19	30.9	7.72	-0.119	590	0.332	0.026	-0.261	119.3

Fuentes (Yacimiento): 1) Pozo P-55 (El Sitio); 2) M. Sulfuroso (Mil Cumbres); 3) M. Azufre (Cacarajícara); 4) M. El Templado, 5) M. La Gallina (San Diego de los Baños); 6) M-1 (Bermejales); 7) M. Cercano al Balneario (Soroa); 8) M. Pozo Brocal, 9) M. San Juan Sulfuroso (Las Terrazas); 10) M. Pedernales(Cayajabos), 11) M. El Guapo, 12) M. Carabaña, 13) M. Hongos, 14) M. Garganta, 15) M. Belleza (Elguea); 16) M. del Chorrito, 17) M. Piscina Grande del Gimnasio (Ciego Montero); 18) M. El Chorrito, 19) M. Piscina Termal (San José de los Lagos).

Como puede apreciarse en la tabla 4, el error comparativo obtenido, entre los valores de Eh medidos en el campo y los calculados por la ecuación de Nerst, varían entre 1.5 y 318.3 %, siendo estos más elevados en los casos en que es más baja la actividad del H₂S y la mineralización (TSS) es más alta. En general, todas las mediciones de campo arrojan valores más bajos del potencial redox (valores negativos más altos) que los calculados.

Diferencias apreciables entre potenciales determinados por cálculo y mediciones de campo, han sido reportadas por Lindberg y Runnells (1984; en Appelo y Postma, 1993). En general, estas diferencias pueden deberse a errores en las mediciones de Eh o las determinaciones analíticas del H₂S, o a que el valor de Energía libre estándar de Gibbs (E⁰), puede no ser válido para las condiciones de temperatura y concentraciones utilizadas.

Con relación a las mediciones de campo de Eh, se han señalado como fuentes de error, la carencia o lentitud del equilibrio entre diferentes pares redox, incluyendo el sistema SO₄²⁻ - H₂S; introducción en la solución de oxígeno del aire durante la medición, y errores en la calibración del equipo (Appelo y Postma, 1993).

Las determinaciones de H₂S, también realizadas en el campo por métodos estándares, presentan una incertidumbre del orden del 10 %, siendo los errores atribuidos a diferentes causas (a mala manipulación, errores de los instrumentos utilizados y otros inherente a las condiciones de medición en el campo).

Con relación a las incertidumbres debidas a la magnitud E° , debe destacarse que este parámetro fue calculado a partir de los valores de ΔG° determinados por Wagman et al (1982; en Drever, 1998). Estas magnitudes son calculadas para estados estándares (298.15 °K, 100 KP) usando soluciones diluidas (1 molal), y aunque las determinaciones se hacen con precisión mediante calorímetros (mediciones de los calores de disolución y capacidades calóricas) y otros equipos, siempre existen incertidumbres en las mediciones individuales, tal como es demostrado por Drever (1998).

Si los datos más confiables de la tabla 4, se distribuyen en orden creciente de mineralización (TSS), se encuentra que el error tiende a incrementarse a medida que aumenta el valor de TSS. Este comportamiento sugiere la existencia de un efecto ejercido por la mineralización sobre la magnitud E° calculada, el cual pudiera estar relacionado con las diferentes fuentes de error analizadas. Para estimar ese efecto se puede estimar el valor de E° que satisface los valores de Eh medidos en el campo, despejando en la ecuación (12). Así se obtiene la expresión (12a):

$$(E^{\circ})' = Eh - \{ 7.375 \cdot 10^{-3} [\log (a_{SO_4^{2-}}) - \log (a_{S_2H}) - 10 \text{ pH}] \} \quad (12b)$$

Donde $(E^{\circ})'$ se puede denominar Energía libre de Gibbs aparente. Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Comparación de los valores de potenciales redox calculados con diferentes valores de Energía libre de Gibbs (E°).

No	TSS (mg/l)	$(E^{\circ})'$	Eh campo (V)	Eh-calculo $E^{\circ}=0.300$ (V)	e (%)	Eh-calculo $E^{\circ}=0.284$ (V)	e (%)	Eh-calculo $E^{\circ}=0.233$ (V)	e (%)	Eh-calculo $E^{\circ}=0.192$ (V)	e (%)
8	470	0.286	-0.248	-0.234	4.0	-0.250	0.8	-0.301	21.4	-0.342	37.9
7	520	0.228	-0.290	-0.218	24.8	-0.234	19.3	-0.285	1.7	-0.326	12.4
9	573	0.274	-0.235	-0.209	11.1	-0.225	4.3	-0.276	17.4	-0.317	34.9
18	585	0.303	-0.206	-0.209	1.5	-0.225	9.2	-0.276	34.0	-0.317	53.9
10	759	0.283	-0.260	-0.243	6.5	-0.295	13.5	-0.310	19.2	-0.351	35.0
3	760	0.275	-0.238	-0.213	10.5	-0.229	3.8	-0.280	17.6	-0.321	34.9
4	1055	0.263	-0.254	-0.217	14.6	-0.229	9.8	-0.284	11.8	-0.325	28.0
1	1107	0.169	-0.365	-0.228	37.5	-0.244	33.2	-0.295	19.1	-0.336	7.9
2	1142	0.223	-0.317	-0.240	24.3	-0.256	19.2	-0.307	3.2	-0.348	9.8
5	1407	0.209	-0.325	-0.234	28.0	-0.250	23.1	-0.300	7.7	-0.342	5.2
6	1531	0.237	-0.317	-0.254	19.9	-0.270	14.8	-0.310	2.2	-0.362	14.2
11	47074	0.185	-0.303	-0.188	38.0	-0.204	32.7	-0.255	15.8	-0.296	2.3
12	52801	0.172	-0.276	-0.148	46.4	-0.164	40.6	-0.215	22.1	-0.256	7.2
13	51500	0.193	-0.266	-0.159	40.2	-0.175	34.2	-0.226	15.0	-0.267	0.4
14	51500	0.217	-0.248	-0.164	33.9	-0.181	27.0	-0.232	6.5	-0.273	10.0

Fuentes (Yacimiento): 1) Pozo P-55 (El Sitio); 2) M. Sulfuroso (Mil Cumbres); 3) M. Azufre (Cacarajícara); 4) M. El Templado, 5) M. La Gallina (San Diego de los Baños); 6) M-1 (Bermejales); 7) M. Cercano al Balneario (Soroa); 8) M. Pozo Brocal, 9) M. San Juan Sulfuroso (Las Terrazas); 10) M. Pedernales(Cayajabos), 11) M. El Guapo, 12) M. Carabaña, 13) M. Hongos, 14) M. Garganta, 15) M. Belleza (Elguea); 16) M. del Chorrito, 17) M. Piscina Grande del Gimnasio (Ciego Montero); 18) M. El Chorrito, 19) M. Piscina Termal (San José de los Lagos).

Si los datos seleccionados se separan en tres rangos de TSS y en cada rango se toma el valor medio de $(E^{\circ})'$, se obtienen los siguientes resultados:

$$(E^{\circ})' \text{ para } 470 - 760 \text{ mg/l} = 0.284$$

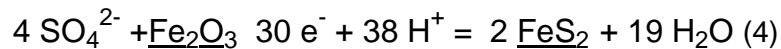
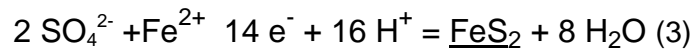
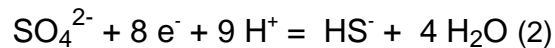
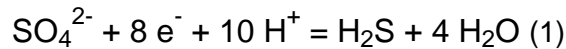
$$(E^{\circ})' \text{ para } 1055 - 1531 \text{ mg/l} = 0.233$$

$$(E^{\circ})' \text{ para } 47074 - 52801 \text{ mg/l} = 0.233$$

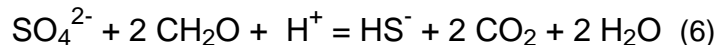
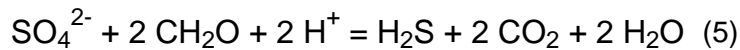
Se se toman estas magnitudes como los valores de E° en la ecuación (12a) y se recalculan los potenciales redox, entonces se obtiene el resto de los resultados que se muestran en la tabla 5. Del análisis de los mismos se demuestra que los errores entre los potenciales medidos en el campo y los calculados teóricamente, se reducen apreciablemente: los errores de Eh para el intervalo 470 – 760 mg/l varían ahora entre 0.8 y 13.5 %; para el intervalo 1055 – 1531 mg/l, entre 2.2 y 19.1 %; mientras que para el intervalo 47074 – 52801 mg/l, entre 0.4 y 10 %.

Procesos geoquímicos formadores de sulfuros

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

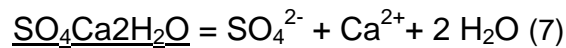


En presencia de materia orgánica (CH_2O), de la cual se nutren las bacterias, las dos primeras ecuaciones quedan como:



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

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

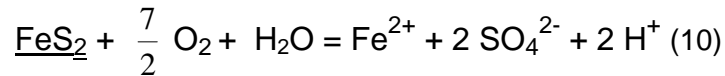
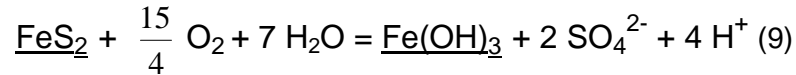


Yeso



Anhidrita

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



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

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

Determinación del estado de redox y las especies más estables del sistema Fe–O–H₂O–S (a 25 °C) a partir de mediciones de Eh y pH.

El potencial de oxidación – reducción en un determinado medio (río, lago, manantial, pozo, etc.) y momento determinado, así como las especies más estables en esas condiciones es de interés para el hidrogeólogo, y puede determinarse mediante mediciones “in situ” de pH y potencial redox, con la ayuda de un diagrama de estabilidad del tipo Eh vs pH. Para los médicos que indican las curas con aguas mineromedicinales, es importante conocer si en el agua de la fuente empleada predominan las especies H₂S o HS⁻, pues la primera es un gas y por tanto, su mejor aplicación es por la vía inhalatoria, mientras la segunda es un electrolito y su aplicación es más efectiva por la vía tópica.

En la figura 2 se ilustra la posición que ocupa en este tipo de diagrama un grupo de aguas minerales sulfuradas muestreadas en diferentes sitios del país, así como las especies más estables para esas condiciones.

A partir de la información que brinda en el diagrama, se puede inferir las siguientes consideraciones:

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

Relaciones empíricas entre el potencial de oxidación reducción, el pH y el contenido de H₂S

Teniendo en cuenta que la relación entre los valores de Eh y pH permiten establecer cuándo existen condiciones reductoras favorables para la formación de H₂S o HS⁻, se puede inferir que la magnitud ΔEh, que expresa la diferencia entre el potencial redox medido en la fuente y el potencial redox correspondiente al estado de equilibrio de las fases en el diagrama Eh vs pH (con signo negativo): $\Delta Eh = - (Eh_{\text{real}} - Eh_{\text{teorico}})$, puede ser indicativa de la capacidad de generación de las especies sulfuradas de interés balneológico, y por tanto, existir entre dicha magnitud y el contenido de H₂S algún tipo de relación matemática.

En la tabla 6, se presentan los resultados de los cálculos del Eh_{teorico} mediante las ecuaciones termodinámicas correspondientes a los equilibrios químicos (1-2) a las temperaturas de 25, 30 y 40 °C, así como los valores de ΔEh correspondientes, el contenido de H₂S determinado en las aguas (H₂S + HS⁻) y el logaritmo de dicho contenido. Relacionando estas magnitudes entre sí, se puede determinar que existe buena correlación entre ΔEh y el logaritmo de H₂S, tal como se muestra en la figura 3.

Es necesario separar los datos de las aguas del balneario de Elguea del resto de las aguas minerales sulfuradas para obtener correlaciones significativas por separado. De hecho, aquellas aguas presentan temperaturas mayores (36-50 °C), así como una mineralización más elevada que las restantes.

A partir de las correspondientes ecuaciones de regresión se puede estimar tanto los valores de Eh como de log (H₂S). Las ecuaciones determinadas a partir de las líneas de regresión son las siguientes:

$$\log (H_2S)_{\text{estimado}} = 0.0124 \Delta Eh + 0.5426 \quad (11) \quad (\text{toda la población de datos excepto los de Elguea})$$

$$\log (H_2S)_{\text{estimado}} = 0.0076 \Delta Eh + 0.3834 \quad (12) \quad (\text{datos de Elguea})$$

$$Eh_{\text{estimado}} = Eh_{\text{teorico}} - 80.645 \log (H_2S) + 43.758 \quad (13)$$

(toda la población de datos excepto los de Elguea)

$$Eh_{\text{estimado}} = Eh_{\text{teorico}} - 131.578 \log (H_2S) + .44750 \quad (14) \quad (\text{datos de Elguea})$$

Como puede apreciarse en la figura 2, existe buena correlación entre los datos reales y los estimados matemáticamente.

Tabla 6. Comparación entre los valores de potenciales de oxidación reducción y contenidos de H₂S reales con los obtenidos por cálculo numérico

No	Eh Teórico	Eh real	ΔEh	Eh estimado	Log (H ₂ S) real	Log (H ₂ S) Estimado	H ₂ S real	H ₂ S Estimado
1	-242.4	-240	-2.4	-237.4	0.48	0.51	3.0	3.3
2	-239.7	-248	8.3	-242.7	0.58	0.65	1.6	4.4
3	-231.8	-259	27.2	-259.8	0.89	0.88	7.8	7.6
4	-225.8	-250	24.2	-246.6	0.80	0.84	6.3	7.0
5	-207.6	-235	27.4	-238.8	0.93	0.88	8.6	7.6
6	-203.2	-260	56.8	-245.7	1.07	1.25	11.7	17.7
7	-219.2	-238	18.8	-248.8	0.91	0.78	8.1	6.0
8	-206.4	-230.4	24.0	-239.3	0.95	0.84	9.0	6.9
9	-207.9	-226	18.1	-243.2	0.98	0.77	9.5	5.9
10	-209.4	-254	44.6	--251.1	1.06	1.10	11.5	12.5
11	-225.0	-265.5	40.5	-281.2	1.24	1.04	17.3	11.1
12	-213.1	-317	103.9	-304.0	1.67	1.83	46.8	67.8
13	-240.4	-317	76.6	-304.7	1.34	1.49	21.6	31.1
14	-219.8	-290	70.2	-289.8	1.41	1.41	26.0	25.9
15	-231.9	-364	132.1	-373.6	2.30	2.18	131.0	151.6
16	-347.3	-269	-73.3	-263.2	-0.5	-0.37	0.3	0.4
17	-204.8	-93	-118.8	-118.8	-0.52	-0.52	0.3	0.3
18	-210.3	-226.6	16.4	-223.0	0.48	0.51	3	3.2
19	-197.6	-266	68.5	-261.6	0.87	0.90	7.5	8.0
20	-206.4	-284	77.6	-267.8	0.85	0.97	7.0	9.4
21	-223.4	-303.2	79.8	-311.1	1.05	0.99	11.2	9.8
22	-187.8	-246	58.2	-262.4	0.95	0.83	9.0	6.7

1,2,3- Pozo Brocal (Las Terrazas); 4,5- San Juan Sulfuroso(Las Terrazas); 6- Aroyo Pedernales (Cayajabos); 7- M. Azufre (Cacarajícara); 8- Captación (El Tigre + El Templado, San Diego de los Baños); 9, 10- M. El Templado (San Diego de los Baños); 11- M. La Gallina (San Diego de los Baños); 12. M-1 (Bermejales); M. M. Sulfuroso (Mil Cumbres); 14- M. Cercano al balneario Soroa (Soroa); 15- Pozo P-55 (El Sitio); 16- Piscina Gimnasio (Ciego Montero); 17- M. Belleza (Elguea); 18- Piscina (Elguea); 19. M. Hongos (Elguea), 20. M. Garganta (Elguea); 21. M. El Guapo (Elguea), 22. M. Carabaña.

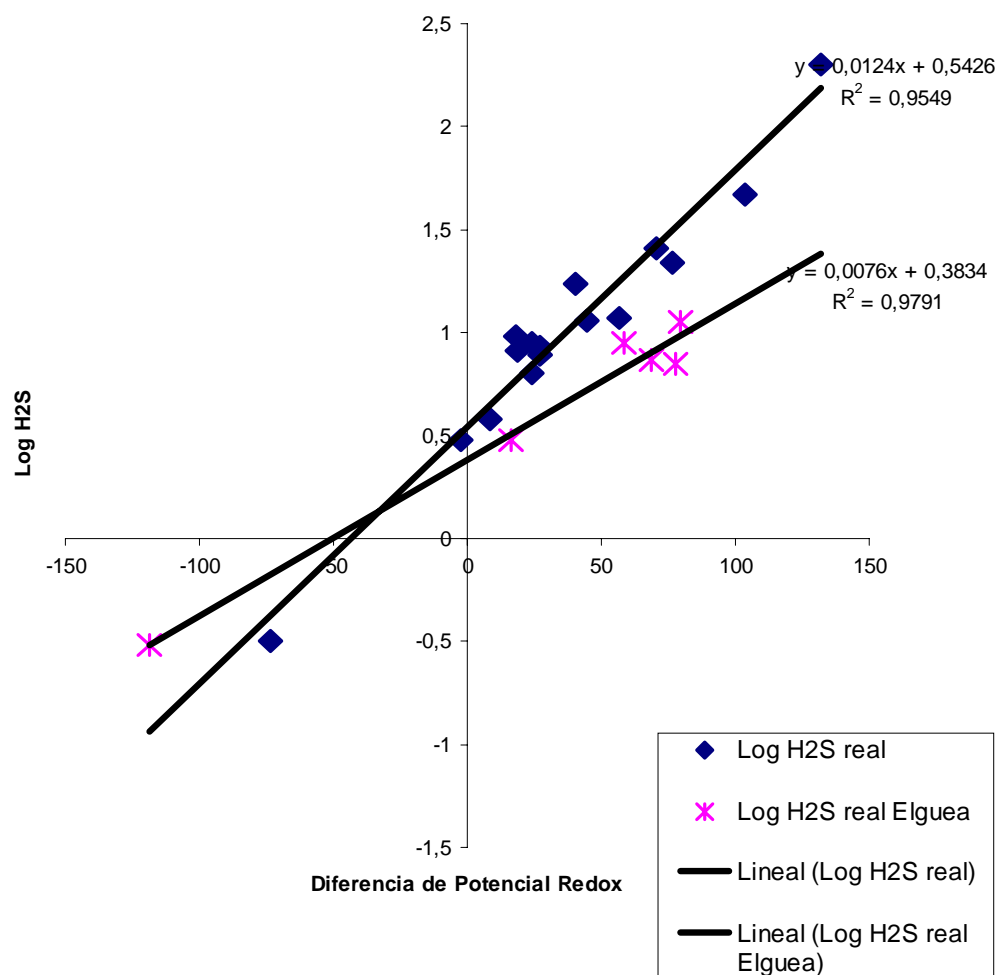


Figura 3. Correlación de la diferencia del potencial redox con el logaritmo de la concentración de sulfuro.

CONCLUSIONES

Se encuentran diferencia entre los potenciales de oxidación – reducción medidos en el campo y los calculados mediante la ecuación de Nerst, debidas a diferentes fuentes de error. La estimación de un valor aparente de la Energía libre de Gibbs, dependiente de la concentración, permite reducir los errores a valores aceptables para fines prácticos.

Se demuestra que la magnitud ΔEh (que expresa la diferencia entre el valor del potencial redox medido en las aguas y el potencial redox correspondiente al estado de equilibrio de las fases (diagrama de Eh en función del pH) es proporcional al logaritmo del contenido de H_2S . Se encuentra buena correlación entre los datos de Eh y log (H_2S) reales y los estimados mediante las ecuaciones termodinámicas deducidas a partir de los equilibrios químicos.

BIBLIOGRAFIA

- APHA – AWWA – WPCF, 1992. Métodos Normalizados para el análisis de Aguas Potables y Aguas Residuales, Am. Public Assoc., Edición 17th. Editorial Grijalbo (Madrid), 4-1 – 4-235.
- Appelo C. A. J. and D. Postma, 1993. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Ed. Balkema, Rotterdam, Netherlands, 536 p.
- Bitton, G., 1994. Role of Microorganisms in Biogeochemical Cycles. In: *Wasterwater Microbiology*. Ed. Wiley-Liss, 51-73.
- Drever, J. I., 1982. "The Geochemistry of Natural Waters". Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 430 Págs.
- Fagundo-Sierra, J.E. Alvarez, I. Vinardell, J.R. Fagundo, P. González, 2003. HIDROGEOQUIM: Un sistema informático para la caracterización y control de la calidad de aguas naturales y mineromedicinales. Inédito.
- González, P., M. Suárez, G. Benítez, J. Ramírez y J.R. Fagundo, 2000. Caracterización de aguas minerales de algunos yacimientos del país. *Le Monde du Thermalisme*. Ed. L' Organisation Mondiale du Thermalisme (O.M.Th). Paris (Francia), 14-15.
- González P., M Llerena, M. Suárez, J.R. Fagundo, C. Melián, B. Luna, e I. Herrera. Sectorización de las aguas naturales y mineromedicinales de las montañas de la Sierra del Rosario y las Alturas del Mariel. En: *Memorias del VII. Taller de la Cátedra de Medio Ambiente, ISCTN*. La Habana. Soporte electrónico.
- Llerena, M., P. González, J. R. Fagundo, M. Suárez y C. Melián, 2001. Aguas naturales, minerales y mineromedicinales de la Sierra del Rosario y las Alturas del Mariel. Regionalización de acuerdo a su tipo hidroquímico, mineralización, temperatura y uso terapéutico. En: *Memorias del VII. Taller de la Cátedra de Medio Ambiente, ISCTN*. La Habana. Soporte electrónico.
- N.C. 93-01-218, 1995. Norma Cubana de Agua Mineral. Oficina Nacional de Normalización (La Habana, Cuba), 8 p.