

P. González, V. Ferrera, G. Benítez, J.R. Fagundo y L. Sánchez. Estudios experimentales de disolución de rocas carbonatadas en condiciones de mezcla agua dulce-agua de mar. 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), 357-366, 1996.

ESTUDIOS EXPERIMENTALES DE DISOLUCION DE ROCA CARBONATADA EN CONDICIONES DE MEZCLA AGUA DULCE-AGUA DE MAR.

Autores: P. González⁽¹⁾, V. Ferrera⁽¹⁾, G. Benítez⁽¹⁾, J. R. Fagundo⁽¹⁾, L. Sánchez⁽²⁾.

⁽¹⁾Centro Nacional de Investigaciones Científicas.

⁽²⁾LACEMI

Resumen

Con vistas a evaluar el efecto salino sobre la corrosión química que tiene lugar en los acuíferos cársicos costeros, se realizan en el laboratorio, experimentos de disolución química de rocas carbonatadas en condiciones de sistema abierto respecto al CO₂ y de mezcla con diferentes porcentajes de agua de mar. Se encontró un crecimiento progresivo de la corrosión química con el aumento del porcentaje de agua de mar.

Palabras clave: Corrosión química, mezcla de agua, efecto salino.

ABSTRACT

Chemical solution laboratory experiments of limestones dissolution at open system with respect CO₂ and mixed with different seawater percent was performed, with the aim to study the ionic strength effect. An progressive increase of the chemical corrosion with the percent of seawater in the mix was found.

Key words: Chemical corrosion, mixed water, strength effect.

INTRODUCCION

La composición química de un agua natural depende de su interacción con el medio a través del cual ella discurre. La misma es el reflejo de su origen e historia evolutiva. En acuíferos costeros se dan cambios en la calidad de un agua, como resultado de su mezcla con agua de mar (*intrusión marina*) y de la interacción mezcla-roca.

Las consecuencias y los orígenes del proceso de intrusión marina son bien conocidas. Sin embargo su adecuada caracterización se ve dificultada por la complejidad hidrodinámica e hidroquímica del proceso. (E. Giménez, 1994).

Desde el punto de vista hidroquímico el fenómeno de intrusión marina implica dos procesos fundamentales: mezcla entre el agua dulce y el agua de mar y fenómenos modificadores derivados de la interacción mezcla-roca. El primero trae consigo el incremento de la mineralización como consecuencia del aporte de sales por parte del agua de mar. El segundo se refiere a que la mezcla de dos fases físico-químicas diferentes, originan un agua en desequilibrio que debe recuperar su equilibrio con el acuífero. Esto produce interacciones agua-roca que son de mayor o menor intensidad de acuerdo al porcentaje de mezcla y a la litología del acuífero.

Los aspectos cinéticos y geoquímicos del sistema agua dulce-agua de mar han sido estudiados en diferentes regiones, particularmente en el caso de los acuíferos cársicos, bajo diferentes condiciones climáticas: Florida y Yucatán (Back y Hanshaw, 1970; Back et al, 1986); Ampulí, Italia (Cottechia et al,

1975; 1979) y Cuba (Arellano y Fagundo, 1985; 1992). En España, se reportan un gran número de trabajos de índole geoquímico e hidrogeológico: Mallorca y Menorca (Herman, Back y Pomar, 1986); Valencia (Morell et al, 1986, 1988); Almería (Pulido Bosch, 1989) y otras regiones.

En el caso de los acuíferos costeros y en especial aquellos afectados por la intrusión marina, la hidroquímica es de naturaleza dinámica con grandes y rápidas variaciones. Desde el punto de vista cualitativo el aporte iónico por la intrusión del agua de mar es siempre similar y depende de la mayor o menor difusión de los iones. Esto nos permite tomar como índice de intrusión marina, el incremento progresivo, total o relativo, de las concentraciones de ciertos iones (iones conservativos). Sin embargo en el proceso interviene de manera determinante la naturaleza del acuífero, ya que la interacción mezcla-roca es capaz de modificar de forma drástica la concentración de ciertos iones (iones no conservativos) y por tanto, algunas relaciones iónicas debido a fenómenos de disolución, precipitación e intercambio iónico (Morell, 1986).

El fenómeno de intrusión marina está acompañado del problema de la superposición de facies. Cuando se afirma que un agua responde a una determinada facies, se pretende definir su composición química, la cual ofrece una idea implícita de la litología del acuífero. En el caso de los acuíferos costeros afectados por el fenómeno de la intrusión marina, la litología deja de ser preponderante y la facies del agua responde al grado de mezcla agua dulce-agua de mar, que supone aportes grandes de iones cloruro y sodio, convirtiendo la facies hidroquímica en clorurada sódica.

En teoría, es posible desdoblar la composición del agua en dos facies: facies original, adquirida por los procesos de disolución en la interacción agua-roca, y facies superpuesta, consecuencia del aporte brusco de componentes químicos a partir del agua de mar. Siendo esta última facies la predominante que enmascara la facies original y la modifica sustancialmente.

En la práctica, sin embargo no es posible diferenciar en que medida interviene cada proceso, ya que, aunque sea posible determinar, con cierta aproximación, el porcentaje de mezcla, entra en juego varios factores, tales como la precipitación, la disolución y el intercambio iónico, que tienden al equilibrio físico-químico entre el agua de mezcla y el acuífero y modifican las composiciones teóricas. El resultado de estos procesos es que, frecuentemente, se aprecian anomalías en el quimismo de las aguas de media-alta salinidad, en el sentido de que el contenido de ciertos iones responden de manera directa al porcentaje de mezcla, mientras que otros presentan comportamientos anómalos, Custodio (1976); Balashov (1961; 1962); Morell (1986).

Otro fenómeno que acompaña al proceso de intrusión marina, es la corrosión química por el efecto de la mezcla sobre el equilibrio de los carbonatos. El término de corrosión química por efecto de mezcla de aguas, se ha utilizado ampliamente por geomorfólogos y karstólogos (Bögli, 1980) para explicar algunos fenómenos de disolución en las rocas por aguas naturales, que desde el punto de vista de la teoría de los equilibrios de los carbonatos, se encuentran saturadas. Se ha visto que cuando dos aguas de composición química diferente entran en contacto, se genera una zona de mezcla o de difusión geoquímicamente reactiva, como consecuencia de la alteración de diferentes parámetros físico-químicos. El desequilibrio de la nueva fase acuosa con las especies minerales presentes en el sistema, conduce a reacciones de disolución y/o precipitación mineral, en búsqueda del nuevo equilibrio.

El significado geoquímico de la capacidad reactiva del agua de mezcla, en especial las carbonatadas, ha sido estudiado por diferentes especialistas entre los que cabe mencionar a Cotecchia et al. (1975); Back and Zoetl (1975);

Plummer (1975); Herman et al. (1986); Back et al (1986); algunos de los cuales han proporcionado modelos teóricos para la evaluación del fenómeno de mezcla. Asimismo, han establecido que la reactividad química del agua de mezcla es consecuencia del comportamiento no lineal de la solubilidad mineral, que depende de variables como la salinidad, presión parcial de CO_2 , la temperatura y la actividad iónica (Hanshaw and Back, 1980).

Los criterios químicos suelen ser una de las herramientas más eficaces en el estudio de los procesos de intrusión marina. El estudio de índices hidrogeoquímicos nos proporciona información de las características del acuífero y de los procesos físicos-químicos que tienen lugar durante la interacción agua-roca.

El objetivo de este trabajo es poder estudiar a través de experimentos en el laboratorio, el fenómeno de mezcla agua dulce-agua de mar y la interacción mezcla-roca, en condiciones de sistema abierto respecto al CO_2 , que nos permita obtener magnitudes de corrosión química fáciles de evaluar. Así como poner de manifiesto el incremento de la corrosión química con el porcentaje de agua de mar en la mezcla en condiciones de sistema abierto respecto al CO_2 , condición ésta muy favorable en la naturaleza, especialmente para los acuíferos cársicos; además de alertar en cuanto al peligro que representa el vertimiento de residuales ricos en materia orgánica, productores de grandes cantidades de CO_2 durante su descomposición, en acuíferos cársicos litorales afectados por la intrusión marina.

MATERIALES Y METODOS

Se determinan los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} por espectrofotometría de absorción atómica, con llama de aire-cetileno. Los iones HCO_3^- , CO_3^{2-} y SO_4^{2-} se determinaron por análisis químico, métodos volumétricos, siguiendo las recomendaciones del Standard Methods for the Examination of Wastewater (APHA, AWWA, WPCF, 1989; Wieslawa, E., 1992).

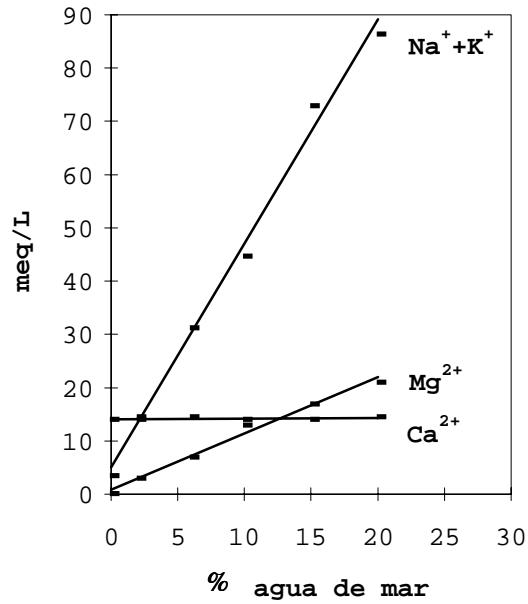
RESULTADOS Y DISCUSION

Mezcla Agua Dulce-Agua de Mar

En este caso el experimento en el laboratorio consiste, en tomar 1.5 L de agua destilada y hacerla interactuar con 3.5 g de roca caliza que presenta una composición de un 95 % de CaCO_3 (tomada de la Formación Jaimanita del Mioceno) y una granulometría menor de 200 mesh, durante una hora, en condiciones de sistema abierto respecto al CO_2 . Como reactor se utiliza un embudo frita con capacidad de 2 L y porosidad No. 1. Por cuyos poros difunde el CO_2 , lo que permite una mayor difusión del gas al sistema y una mayor homogeneidad, que se produce por el burbujeo del gas en el agua. Al cabo de la hora esta agua se filtra, primero a través de la frita y después con papel de filtración rápida y se mezcla con diferentes porcentajes de agua de mar que van desde el 0 % hasta el 20 %.

En las mezclas se analizan los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , cuyos resultados se muestran en la tabla 1; en estos experimentos se observa (Fig.1) que la concentración de estos iones aumenta de forma lineal con el porcentaje de agua de mar, excepto para el ion Ca^{2+} el cual se mantiene constante.

Figura 1. Variación de la concentración de los cationes con el porcentaje de agua de mar en la mezcla.



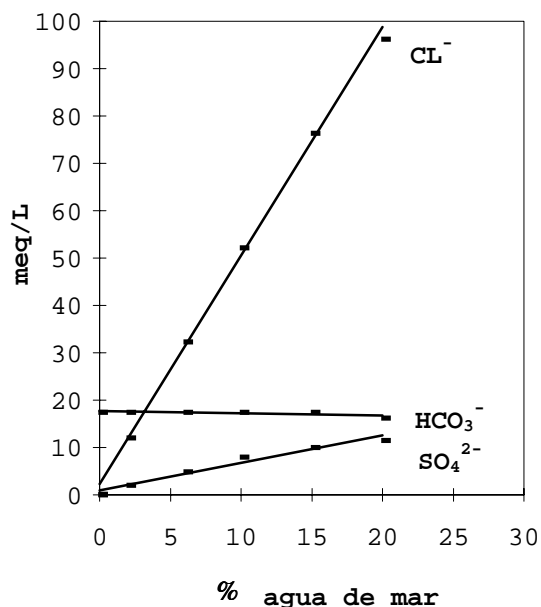
Sin embargo como se refleja en la tabla 1, la concentración de Ca²⁺ en % meq disminuye con el aumento del porcentaje del agua de mar, desde un 79.28 hasta 11.58 % meq. El ion Mg²⁺ al igual que los iones Na⁺ y K⁺, aumenta con el porcentaje de agua de mar.

Tabla 1.- Datos analíticos de las concentraciones de los iones estudiados en la mezcla.

| % agua de mar/ion | 0 | 2 | 6 | 10 | 15 | 20 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| mg/L | 1 067 | 1 067 | 1 067 | 1 067 | 1 067 | 1 067 |
| HCO ₃ ⁻ meq/L | 17.50 | 17.50 | 17.50 | 17.50 | 17.50 | 17.50 |
| % meq | 99.09 | 55.56 | 32.61 | 22.82 | 16.84 | 13.98 |
| mg/L | 5.30 | 420 | 1 145 | 1 853 | 2 674 | 3 415 |
| Cl ⁻ meq/L | 0.15 | 12.00 | 32.30 | 52.20 | 76.40 | 96.20 |
| % meq | 0.85 | 38.10 | 56.06 | 68.06 | 73.53 | 76.83 |
| mg/L | 0.48 | 96.00 | 187 | 384 | 480 | 552 |
| SO ₄ ²⁻ meq/L | 0.01 | 2.00 | 3.90 | 7.00 | 10.00 | 11.50 |
| % meq | 0.06 | 6.35 | 7.27 | 9.13 | 9.62 | 9.18 |
| mg/L | 280 | 280 | 290 | 280 | 280 | 290 |
| Ca ²⁺ meq/L | 14.00 | 14.00 | 14.50 | 14.00 | 14.00 | 14.50 |
| % meq | 79.28 | 44.44 | 27.25 | 18.25 | 13.47 | 11.58 |
| mg/L | 1.90 | 36.00 | 107 | 168 | 204 | 270 |
| Mg ²⁺ meq/L | 0.16 | 3.00 | 7.00 | 12.00 | 17.00 | 21.00 |
| % meq | 0.91 | 9.52 | 13.15 | 15.65 | 16.36 | 16.77 |
| mg/L | 78.89 | 326 | 724 | 1 139 | 1 639 | 2 017 |
| Na ⁺ meq/L | 3.43 | 14.17 | 31.48 | 49.56 | 71.26 | 87.68 |
| % meq | 19.43 | 44.98 | 59.17 | 64.61 | 68.59 | 70.03 |
| mg/L | 2.34 | 12.87 | 28.23 | 44.46 | 63.96 | 78.78 |
| K ⁺ meq/L | 0.06 | 0.33 | 0.72 | 1.14 | 1.64 | 2.02 |
| % meq | 0.38 | 1.056 | 1.35 | 1.49 | 1.58 | 1.61 |

En el caso de los aniones se analizan el HCO₃⁻, Cl⁻ y el SO₄²⁻. Se observa (Fig. 2), que la concentración del ion HCO₃⁻, al igual que la del ion Ca²⁺, se mantiene constante, para los diferentes porcentajes de agua de mar. Los restantes aniones, Cl⁻ y SO₄²⁻, aumentan su concentración de forma lineal con el porcentaje de agua de mar. En la tabla 1 se aprecia como el ion HCO₃⁻ disminuye en % de meq con el aumento del porcentaje de agua de mar, pasando de un 99.09 % meq para 0 % de agua de mar a un 13.98 % meq para 20 % de agua de mar.

Figura 2. Variación de los aniones en la mezcla para los diferentes porcentajes de agua de mar



Ensayo de interacción mezcla-roca.

Después de obtenidas las mezclas para los diferentes porcentajes de agua de mar, se toma un volumen de 1 L y se hace interactuar con 3.5 g de roca caliza, en condiciones idénticas a las mencionadas anteriormente. Al cabo de la hora, se filtra la solución y se toman muestras para los análisis de los iones en estudio.

Los resultados se muestran en la tabla 2. Como se observa los iones Mg²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺ y K⁺, cuyas concentraciones en estas condiciones dependen sólo del aporte del agua de mar, no se modifican significativamente. Sin embargo, las concentraciones de los iones Ca²⁺ y HCO₃⁻ sí dependen de la interacción mezcla-roca. En la figura 3, se observa como se modifican las concentraciones de estos iones con la interacción mezcla-roca.

Figura 3. Variación de las concentraciones de los iones bicarbonato (a) y calcio (b) antes y después de la interacción mezcla-roca.

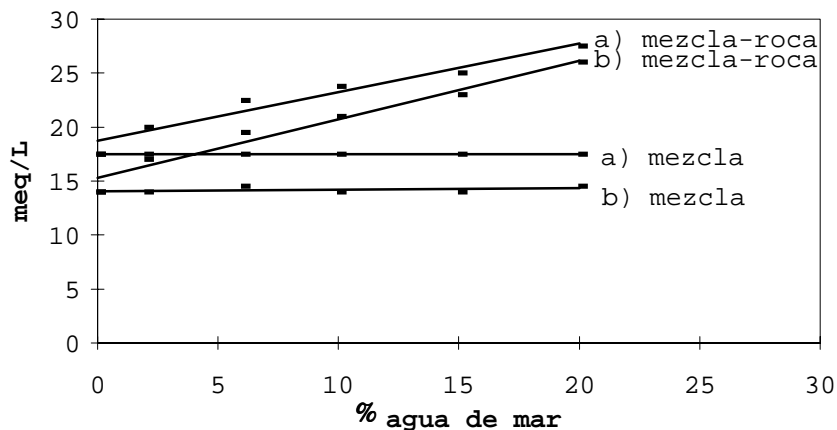


Tabla 2.- Datos analíticos de las concentraciones de los iones estudiados en la interacción mezcla-roca.

| % agua de mar/ion | 0 | 2 | 6 | 10 | 15 | 20 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| HCO ₃ ⁻ mg/L | 1 067 | 1 220 | 1 373 | 1 449 | 1 525 | 1 678 |
| HCO ₃ ⁻ meq/L | 17.50 | 20.00 | 22.50 | 23.75 | 25.00 | 27.50 |
| HCO ₃ ⁻ % meq | 99.70 | 58.82 | 37.44 | 28.99 | 22.44 | 20.34 |
| Cl ⁻ mg/L | 5.30 | 420 | 1 157 | 1 818 | 2 674 | 3 415 |
| Cl ⁻ meq/L | 0.15 | 12.00 | 32.60 | 51.20 | 76.40 | 96.20 |
| Cl ⁻ % meq | 0.90 | 35.29 | 54.25 | 62.48 | 68.58 | 71.15 |
| SO ₄ ²⁻ mg/L | 0.48 | 96.00 | 187 | 336 | 480 | 552 |
| SO ₄ ²⁻ meq/L | 0.01 | 2.00 | 3.90 | 7.00 | 10.00 | 11.50 |
| SO ₄ ²⁻ % meq | 0.06 | 5.88 | 6.61 | 8.54 | 8.98 | 8.51 |
| Ca ²⁺ mg/L | 280 | 340 | 390 | 420 | 460 | 520 |
| Ca ²⁺ meq/L | 14.00 | 17.00 | 19.50 | 21.00 | 23.00 | 26.00 |
| Ca ²⁺ % meq | 79.30 | 50.00 | 33.05 | 25.63 | 20.65 | 19.23 |
| Mg ²⁺ mg/L | 1.90 | 36.00 | 84.00 | 156 | 204 | 252 |
| Mg ²⁺ meq/L | 0.16 | 3.00 | 7.00 | 12.00 | 17.00 | 21.00 |
| Mg ²⁺ % meq | 0.91 | 8.80 | 11.86 | 14.64 | 15.26 | 15.53 |
| Na ⁺ mg/L | 78.89 | 315 | 731 | 1 101 | 1 605 | 1 983 |
| Na ⁺ meq/L | 3.43 | 13.69 | 31.77 | 47.85 | 69.79 | 86.22 |
| Na ⁺ % meq | 19.43 | 40.26 | 53.85 | 58.40 | 62.65 | 63.77 |
| K ⁺ mg/L | 2.34 | 12.09 | 28.47 | 42.9 | 62.79 | 77.22 |
| K ⁺ meq/L | 0.06 | 0.31 | 0.73 | 1.10 | 1.61 | 1.98 |
| K ⁺ % meq | 0.38 | 0.91 | 1.24 | 1.34 | 1.44 | 1.46 |

Respecto al % en meq, se observa en comparación con la tabla 1, que en el caso de los iones Ca^{2+} y HCO_3^- la diferencia entre los valores para un 0 % y un 20 % de agua de mar es menor, producto al efecto corrosivo de la mezcla, que es capaz de disolver una cantidad adicional de roca, lo que hace que las concentraciones de estos iones en solución aumenten.

Este efecto corrosivo de la mezcla se observa de forma clara cuando se analiza el porcentaje que representa la cantidad adicional de roca disuelta (CaCO_3 mg/L) para los diferentes porcentajes de agua de mar, con el obtenido para 0 % de agua de mar, fórmula 1. Esta magnitud representa el porcentaje de corrosión química (%Cq).

$$\%Cq = \frac{(D - D_0)}{D_0} \times 100 \quad (1)$$

donde:

%Cq: porcentaje de corrosión química.

D_0 : dureza en CaCO_3 (mg/L) obtenida para un 0 % de agua de mar.

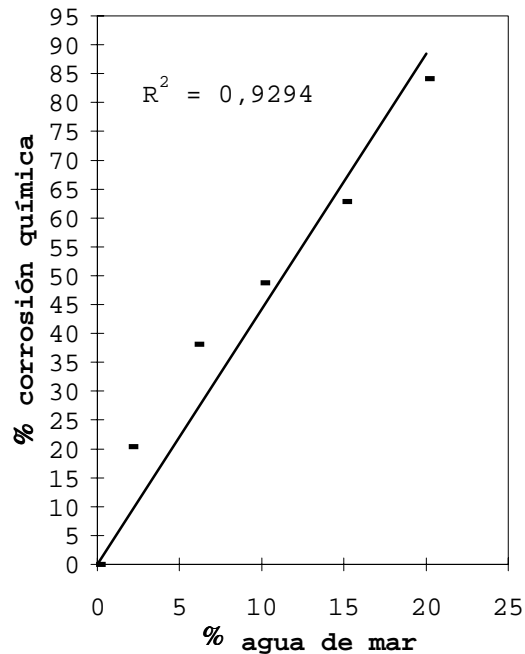
D : dureza en CaCO_3 (mg/L) obtenida por la interacción mezcla-roca para un porcentaje de agua de mar dado

En la tabla 3 se observa el aumento del % de corrosión química con el porcentaje del agua de mar en las diferentes mezclas. Se obtiene en las condiciones en que se realizan estos experimentos un comportamiento lineal entre el % corrosión química y el porcentaje de agua de mar en las mezclas (Fig.4).

Tabla 3.- Los % de corrosión química, obtenidos para los diferentes porcentajes de agua de mar.

| % agua de mar | % corrosión química |
|---------------|---------------------|
| 0 | 0 |
| 2 | 20 |
| 6 | 38 |
| 10 | 49 |
| 15 | 63 |
| 20 | 84 |

Figura 4. Variación del % corrosión química con el porcentaje de agua de mar en la mezcla.



El proceso de intrusión marina implica fuertes modificaciones físico-químico en el acuífero, que dependen fundamentalmente de dos factores; grado de mezcla agua dulce-agua de mar y naturaleza del acuífero. La mezcla agua dulce-agua de mar confiere al agua del acuífero un alto poder corrosivo, especialmente en condiciones de suministro elevado de CO_2 , lo que ocurre en lugares de vertimiento de residuales orgánicos biodegradables. Esto trae consigo un aumento de la porosidad secundaria y que se favorezca en gran medida la intrusión marina, deteriorando el acuífero y la calidad del agua.

CONCLUSIONES

Se pone de manifiesto en los experimentos de simulación química de los procesos de interacción $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ en condiciones de mezcla con agua de mar y de sistema abierto respecto al CO_2 , un incremento lineal de la corrosión química con el porcentaje de agua de mar en la mezcla.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WPCF. (1989).

Arellano, M., Fagundo, J.R, (1985). Criterio acerca de la zonación geoquímica de un acuífero cársico mediante índices químicos-físicos, parámetros hidroquímicos y relaciones iónicas. Voluntad Hidráulica No. 66, Año XXII, La Habana, pp 2-13.

Back, W., Hanshaw, B.B. (1970). Comparison of chemical hydrology of carbonate peninsulas of Florida and Yucatan. Journal of Hidrology, Vol. 10, No. 4, pp 330-368.

- Back, W. And Zoetl, J. (1975). Application of geochemical principles, isotopic methodology, and artificial tracer to karst hydrology. In: A. Burger and L. Dubertret (Eds.) Hydrogeology of Karstic Terrains. THI Comission for Hydrogeology of Karst.
- Back, W. et. al. (1986). Differencial dissolution of a Pleistocene ref in the ground-water mixing zone of coastl Yucatan, Mexico. *Geology*, 14 (2), pp.:97-192.
- Balashov, L. S. (1961). The role of underground water mixture in the formation of their chemical composition. *Ac. of Sc. Vol. 36 Moscú*.
- Balashov, L. S. (1962). Geochemical principles of the genetic subdivision of saline underground waters and change of their composition in the mixture proces. *Mem. A.I.H. 5: 203-242. Atenas*.
- Bögli, A. (1980). *Karst Hydrology and Physical Speleology*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. New York. 259 pp.
- Cottechia, V. (1979). Stui e ricerche sulle acque sotterranee e sull intrusione marine in Puglia (Peninsula Salentina). *Quaderni dell IRSA No. 20. Consiglio Nazionale delle Ricerche. Istituto di Ricerca Sulle Acque, Bari, Roma. 462*.
- Cottechia et al. (1975). Geochimica delle acque sotterranee della Peninsula Salentina in relazione al rapporte tra le acque di falda, la acque marine sotterranee e il mare. *Geologia Applicata e Idrogeologia, Vol X, part 1, Bari: 205-224*.
- Custodio, E., (1976). *Hidrogeoquímica. Sec. 10 de Hidrogeología Subterránea*. Ed. Custodio y Llamas. Omega. Barcelona.
- Giménez, E. (1994). Caracterización hidrogeoquímica de los procesos de salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Catellón (España).
- Hanshaw, B.B., Back, W. (1980). Chemical mass-wasting of northern Yucatan Peninsula by groundwater dissolution, *Geology*: 222-24.
- Herman, J.S., Back, W., Pomar, L. (1986). Speleogenesis in groundwater mixing zone: the coastal carbonate aquifers of Mallorca and Menorca, Spain. 9th. *International Speleology Congress, Barcelona. Vol. 1, 13-17*.
- Morell, I., Medina, J., Pulido-Bosch, A., Fernández Rubio, R. (1986). Caracterización de la intrusión marina en el acuífero costero de Oropesa-Torreblanca, provincia de Castellón, en base al estudio de relaciones iónicas. *Hidrogeología 1:15-31*.
- Morell, I., Gimenez, E., Esteller, M.V. (1988). Comportamiento iónico y procesos físicos-químicos en acuíferops detríticos costeros de las Planas de Oropesa, Castellón y Granada (Com. Valenciana). *Hidrogeología 3: 21-33*.

Plummer, L. M. , Parkhurst, D. L. , Kosiur, D.R. (1975). Mix2: A computer program for modeling chemical reaction in natural waters. U.S. Geological Survey Water Resources Inves. , 75-61, 73 pp.

Pulido Bosch, A., (1989). Caracterización hidroquímica del campo de Dalia (Almeria). Ed. Inst. Andaluz de Reforma Agraria, España: 265.

Wiesława, E. (1992). Metody terenowej analityki wód krasowych. Metody hydrochemiczne w geomorfologii dynamicznej pp 65-83.