



APLICACIONES DE LA QUÍMICA – FÍSICA EN LA HIDROGEOLOGÍA

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

Centro Nacional de Termalismo “Víctor Santamarina” (reynerio@infomed.sld.cu)

RESUMEN

El empleo de modelos hidrogeoquímicos basados en principios de la Química Física y la Hidrogeología, ha ido creciendo cada día más, por parte de geólogos, hidrogeólogos y otros profesionales relacionados con las ciencias del agua y del medio ambiente. Estos modelos han cogido auge a partir de la década de 1970 con la aparición de los primeros software y el desarrollo posterior de la electrónica y la cibernética. En el presente trabajo se discuten algunos de los fundamentos termodinámicos del equilibrio químico que han sido incorporados a sistemas informáticos desarrollados bajo la dirección del primer autor del trabajo y aplicados por el colectivo, y se muestran algunos ejemplos de aplicación de dichos sistemas.

Palabras claves: *Modelos hidrogeoquímicos, equilibrio químico, acuíferos kársticos.*

ABSTRACT

Hydrogeochemical models on the basis of the Physic, Chemistry and Hydrogeology backgrounds has a crescent applications by geologists, hydrogeologists and other professionals of the water and environmental sciences. The rapid development of these models from the 1970-decade whit the apparition of the first software, is related with the advances in the electronics and cybernetics. The thermodynamic theory of the chemical equilibrium as well as some examples of application to the hydrogeology is presented in this paper.

Key words: hydrogeochemical models, chemical equilibrium, karstic aquifers.

INTRODUCCIÓN

La composición química de un agua a lo largo de una línea de flujo puede ser determinada mediante un adecuado muestreo desde la zona de recarga hasta la zona de emisión del acuífero, en pozos y manantiales a diferentes profundidades. La composición en cada sitio es el resultado de complejos procesos de interacciones entre fases sólidas, acuosas y gaseosas y la mezcla con otras aguas debido a fenómenos de dispersión y difusión (Appelo y Postma, 1993). En el modo en que las aguas adquieren su composición química, además de los factores de tipo químico-físico, intervienen otros factores de carácter geológico, hidrogeológico, geomorfológico, pedológico, microbiológico, climático y ambiental (Fagundo, 1990).

Los cambios de composición que sufre el agua en su recorrido subterráneo fueron establecidos por Chebotarev (1955). Mediante el análisis de más de 10 000 muestras de aguas de pozos, este investigador llegó a la conclusión de que en la naturaleza, las aguas subterráneas tienden a evolucionar hacia la composición del agua de mar. Él observó que con relación a los aniones dominantes, esta evolución química (en la dirección del flujo y el incremento de la edad geológica), sigue aproximadamente la regularidad siguiente.



(aguas bicarbonatadas → bicarbonatadas sulfatadas → sulfatadas → sulfatadas cloruradas → cloruradas).

Según Martínez et al. (2000), los trabajos desarrollados por Chebotarev (1955), son casi contemporáneos con la aplicación de los conceptos químicos a ambientes naturales tales como el agua de mar (Sillen, 1967) y la incorporación de los principios del equilibrio termodinámico a los sistemas acuosos marinos (Garrels y Thompson, 1962); Mazkencie y Garrels, 1966) y su posterior extensión a otros sistemas acuosos (Garrels y Christ, 1965, Garrels y Mazkenzie, 1097).

En la década de 1970 aparecieron los primeros trabajos referidos a programas de computación, que permitieron simplificar los complejos cálculos que son necesarios realizar para determinar el estado de equilibrio del agua con respecto a diferentes minerales: Truesdell y Jones, 1974; Jacobson y Langmuir, 1975; Kempe, 1975; Fagundo y Valdés; 1975, Wigley, 1977 La evolución de estos programas, especialmente WATEC (Truesdell y Jones, 1974), dio lugar a otros más modernos, con mayores facilidades para su aplicación por parte de los hidrogeólogos: PREEQE (Parkhurst et al., 1980; BALANCE (Parkhurst et al., 1982); NETPATH (Plummer et al., 1991); PREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999). En Cuba en los años recientes han sido implementado algunos sistemas informáticos basados en modelos termodinámicos (SAPHIQ, Alvarez y Fagundo, 1991), cinéticos (SIMUCIN; Alvarez y Fagundo, 1995), de reconocimiento de patrones (SAMA; Alvarez et al, 1990; BATOMET; Vinardell et al., 1995; SACAN; Tillán et al., 1996) y de balance de masas y mezcla de aguas (MODELAGUA, Fagundo-Sierra et al., 2001).

En los últimos años, con el rápido crecimiento de la capacidad de cálculo, así como el desarrollo de modelos analíticos sofisticados para sistemas hidrogeoquímicos, se ha facilitado el acceso de numerosos profesionales que se dedican al estudio de las aguas subterráneas a la modelación hidrogeoquímica. Los últimos sistemas informáticos de este tipo se han integrado a modelos hidráulicos, lo que ha permitido simular el transporte unidimensional y bidimensional de solutos en aguas subterráneas, teniendo en cuenta no sólo el movimiento del soluto, sino también sus interacciones con el medio (Walter et al., 1992; Ayora et al., 1998).

Algunas consideraciones sobre el equilibrio químico en los sistemas acuosos

La composición química de las aguas naturales, al cabo de un determinado tiempo, se encuentra en equilibrio químico-físico con los contenidos de gases y de fases sólidas disueltas. Dichos equilibrios dependen de la temperatura y de la presión del sistema y cualquier cambio en esas condiciones produce una variación en la composición química, dando lugar a una mayor disolución de los minerales o a la precipitación de estos por recombinación iónica. Estos equilibrios están regidos por la Ley de Acción de Masas., la cual puede formularse a partir de la expresión siguiente:

$$a A + b B \dots = c C + d D \dots \quad (1)$$

En condiciones de equilibrio,
$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2)$$

donde, K es la constante termodinámica de equilibrio, también denominada como constante de estabilidad, constante del producto de solubilidad (reacciones de disolución) y constante de disociación (reacciones de disociación química); a es la actividad química; A y B son reaccionantes; C y D son productos de la reacción; a, b, c y d son los número de moles.

La actividad de una sustancia x se define como: $a_x = \gamma_x m_x \quad (3)$

donde, m es la molalidad de la sustancia x ; γ_x es el 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 suele utilizar la ecuación de Debye-Hückel o la fórmula de Davis:

$$-\log \gamma_x = \frac{AZ_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + a_i^\circ B \sqrt{\mu}} \text{ (Debye-Hückel) (4);}$$

$$-\log \gamma_i = AZ_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,3 \right) \text{ (Davis) (5)}$$

donde, γ_x es el coeficiente de actividad; A y B son parámetros que dependen de la temperatura; Z_i es la valencia del ion i ; a_i° es el diámetro efectivo del ion i ; μ es la fuerza iónica. La fuerza iónica se puede determinar por la ecuación de Lewis y Randall:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Z_i^2 m_x \quad (6)$$

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 ecuación 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.

Equilibrio químico 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 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ y $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 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 interfases aire-agua-roca y un sistema de equilibrios químicos. Para el caso de la calcita, estos se pueden resumir de la manera siguiente:

Difusión del CO_2 en agua durante las precipitaciones:

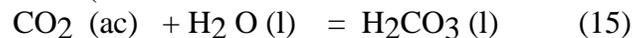


La concentración del CO_2 en el agua es función de la presión parcial del gas ($p\text{CO}_2$) en la atmósfera en contacto con la solución acuosa y se determina por la ley de Henry:

$$p\text{CO}_2 = D (\text{H}_2 \text{CO}_3) \quad (14),$$

donde, D es el coeficiente de difusión, constante para una temperatura dada.

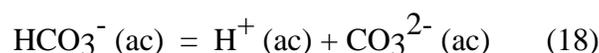
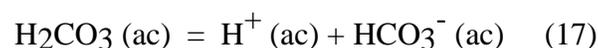
2. Formación de ácido carbónico (durante las lluvias o en la atmósfera del suelo):



La constante de equilibrio correspondiente (K_b) es:

$$K_b = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{p\text{CO}_2} \quad (16)$$

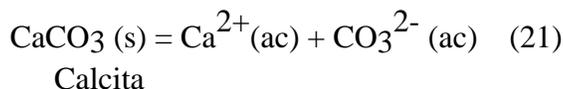
3. Disociación del ácido carbónico:



y las constantes de equilibrio son:

$$K_1 = \frac{a_{H^+} a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}} \quad (19); \quad K_2 = \frac{a_{H^+} a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} \quad (20)$$

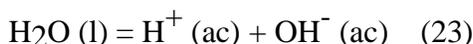
4. Disolución de los cristales de CaCO₃



En condiciones de equilibrio

$$K_c = a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} \quad (22)$$

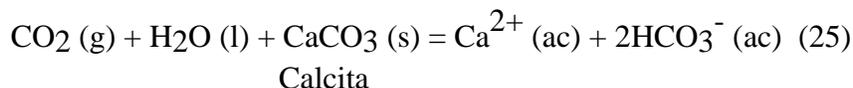
5. Disociación de la molécula de agua



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

$$K_w = a_{H^+} a_{OH^-} \quad (24)$$

Al integrar las ecuaciones químicas anteriores, se obtiene la ecuación que representa la disolución de la calcita (ecuación 25):



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:

$$2 m_{Ca^{2+}} + m_{H^+} = m_{HCO_3^-} + 2 m_{CO_3^{2-}} + m_{OH^-} \quad (26)$$

Como las concentraciones de CO₃²⁻, H⁺ y OH⁻ son despreciables en condiciones habituales (para un pH menor de 8,4), respecto a las de Ca²⁺ y HCO₃⁻, la expresión 26 se puede reducir a: 2 mCa²⁺ = mHCO₃⁻ (27)

Si se desea conocer las concentraciones de las especies químicas involucradas en el sistema de equilibrios químicos, esto es CO₂, H₂CO₃, H⁺, Ca²⁺, HCO₃⁻, CO₃²⁻ y OH⁻ es necesario resolver el sistema constituido por las ecuaciones de equilibrios químicos (14), (16), (19), (20), (24) y la de balance de carga (27). 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 HCO₃⁻ se puede calcular al despejar ésta de la ecuación (20):

$$a_{HCO_3^-} = \frac{a_{CO_3^{2-}} a_{H^+}}{K_2} \quad (28) \text{ y la de } CO_3^{2-}$$

a partir de (22):

$$a_{CO_3^{2-}} = \frac{K_c}{a_{Ca^{2+}}} \quad (29)$$

Si se toma en cuenta la ecuación (27) y se sustituye el valor de mHCO₃⁻ en función de mCO₃²⁻, según la ecuación (28) se obtiene:

$$2a_{Ca^{2+}} = \frac{K_c a_{H^+}}{K_2 a_{Ca^{2+}}} \quad (30),$$

al despejar mH^+ en la ecuación (30):

$$\frac{1}{a_{H^+}} = \frac{K_c}{2K_2 a_{Ca^{2+}}^2} \quad (31)$$

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

$$pH = -2 \log mCa^{2+} + \log K_2 - \log K_C \quad (32)$$

La expresión (31) corresponde a la ecuación teórica mediante la cual se confecciona el diagrama de Tillman-Trombe. Este diagrama puede usarse para el cálculo de la agresividad de las aguas kársticas.

Determinación del estado de un agua natural con respecto al equilibrio considerando la formación de iones complejos

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 $CO_2 - H_2O - CaCO_3$ y $CO_2 - H_2O - CaMg(CO_3)_2$, 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:

$$K_3 = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-}}{a_{CaHCO_3^+}} \quad (33); \quad K_4 = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{a_{CaCO_3^0}} \quad (34)$$

$$K_5 = \frac{a_{Mg^{2+}} a_{HCO_3^-}}{a_{MgHCO_3^+}} \quad (35) \quad K_6 = \frac{a_{Mg^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{a_{MgCO_3^0}} \quad (36)$$

$$K_7 = \frac{a_{Na^+} a_{CO_3^{2-}}}{a_{NaCO_3^-}} \quad (37) \quad K_8 = \frac{a_{Na^+} a_{HCO_3^-}}{a_{NaHCO_3^0}} \quad (38)$$

$$K_9 = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4^0}} \quad (39)$$

$$K_{10} = \frac{a_{Mg^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{MgSO_4^0}} \quad (40)$$

$$K_{11} = \frac{a_{Na^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{NaSO_4^-}} \quad (41)$$

$$K_{12} = \frac{a_{K^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{KSO_4^-}} \quad (42)$$

$$K_{13} = \frac{a_{H^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}} \quad (43)$$

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

$$mCa^{2+} \text{ total} = mCa^{2+} + mCaHCO_3^+ + mCaCO_3^\circ + mCaSO_4 \quad (44)$$

$$mMg^{2+} \text{ total} = mMg^{2+} + mMgHCO_3^+ + mMgCO_3^\circ + mMgSO_4^{2-} \quad (45)$$

$$mNa^+ \text{ total} = mNa^+ + mNaCO_3^- + mNaHCO_3^\circ + mNaSO_4^- \quad (46)$$

$$mK^+ \text{ total} = mK^+ + mKSO_4^- \quad (1.74)$$

$$mSO_4^{2-} \text{ total} = mSO_4^{2-} + mCaSO_4^\circ + mMgSO_4^\circ + mNaSO_4^- + mKSO_4^- + mHSO_4^- \quad (47)$$

$$mHCO_3^- \text{ total} = mHCO_3^- + mCaHCO_3^+ + mMgHCO_3^+ + mCaCO_3^\circ + mMgCO_3^\circ + mNaCO_3^- + mNaHCO_3^\circ \quad (48)$$

En el proceso de cálculo se determinan primero las constantes de equilibrio a la temperatura del agua y la fuerza iónica sin tener en cuenta los iones complejos. Luego se determinan las actividades y concentraciones molales mediante las ecuaciones 16, 19, 20, 22, 24, 27, 33-48. Después se vuelve a calcular la fuerza iónica, ahora con los iones libres y complejos y se determinan de nuevo las actividades, repitiéndose este proceso en forma iterativa hasta que la diferencia entre las raíces cuadradas antes y después de la siguiente iteración sea despreciable. Finalmente se calculan los índices de saturación de cada mineral.

Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

Para el cálculo de la constante de equilibrio K a la temperatura del agua se puede utilizar la expresión de Vant Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (49)$$

donde, ΔH° es la entalpía de reacción; R es la constante de los gases ideales; y T es la temperatura.

Los índices de solubilidad (IS) se definen por:

$$SI = \log \frac{K_{IAP}}{K_{eq}} \quad (50)$$

donde, K_{IAP} es el producto de actividad iónica; K_{eq} es la 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 expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$RSC = \log \frac{aCa^{2+} aCO_3^{2-}}{K_c} \quad (51);$$

$$RSD = \log \frac{aCa^{2+} aMg^{2+} a^2CO_3^{2-}}{K_d} \quad (52)$$

$$RSY = \log \frac{aCa^{2+} aSO_4^{2-}}{K_y} \quad (53)$$

donde, RSC es la relación de saturación de la calcita; RSD es la relación de saturación de la dolomita y RSY es la relación de saturación del yeso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los datos hidroquímicos utilizados corresponden a flujos locales, intermedios y regionales muestreados entre 1984 y 2002 en la Sierra del Rosario (Fagundo et al, 1997; 2003). Los contenidos de CO₂ y H₂S, así como la alcalinidad total (HCO₃⁻ y CO₃²⁻) fueron también determinados “in situ”, mientras que los restantes macroconstituyentes (Cl, SO₄²⁻, Ca²⁺ y Mg²⁺) y componentes trazas se analizaron en el laboratorio antes de las 24 horas de tomadas las muestras. Las marchas analíticas se efectuaron mediante las técnicas analíticas estándar (APHA, AWWA, WPCF, 1992). Los datos hidroquímicos se validaron y procesaron mediante un código de computación basado en un modelo hidrogeoquímico (Fagundo-Sierra et al., 2003).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ejemplo de aplicación 1. Caracterización de aguas de diferente naturaleza hidrogeoquímica por su disposición en el diagrama de Tillman Trombe

El diagrama de Tillman Trombe ha sido ampliamente utilizado por la literatura europea (Francia, Polonia, República Checa, etc.), para estimar el grado de agresividad de un agua respecto a la calcita, no así por los hidrogeólogos americanos y de otros países occidentales ya que las determinaciones de los índices de saturación definidos por Back et al. (1966) mediante algoritmos de cálculo son más precisos al incluir los iones complejos en la aproximación termodinámica. No obstante estos diagramas constituyen una herramienta útil para caracterizar aguas kársticas de diferentes tipos (Fagundo et al., 1997). En la figura 1 se muestra la posición que ocupan en el diagrama de Tillman Trombe, aguas de diferente naturaleza hidrogeoquímica que drenan sedimentos carbonatados y no carbonatados en la Sierra del Rosario. En general, la disposición de los distintos tipos de aguas en este diagrama está relacionada con el tiempo de recorrido de las mismas en el acuífero y la factibilidad del flujo de interactuar con el medio (contenido de CO₂ en el suelo, reacción en condiciones de sistema abierto o cerrado respecto al CO₂, disponibilidad de calcita en el terreno, etc.).

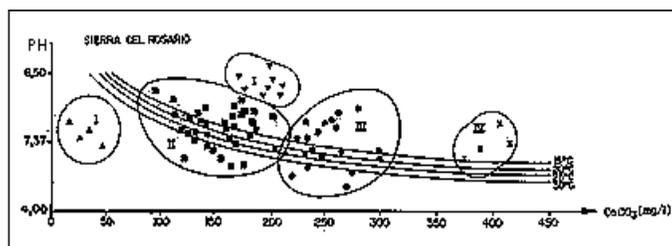


Figura 1. Diagrama de Tillman Trombe donde se aprecia el lugar que ocupan diferentes tipos de agua en la Sierra del Rosario: 1a- manantiales y arroyos superficiales de baja mineralización que drenan esquistos, areniscas y carbonatos de la Fm. Manacas; 1 b- arroyos que discurren por rocas ultrabásicas; 2- surgencias y resurgencias kársticas que drenan carbonatos de las formaciones Guajaibón y Artemisa; 3- manantiales de la zona de circulación profunda del karst (que drenan calizas de la Fm.

Artemisa); 4- Manantiales y pozos de la zona más profunda del acuífero desarrollado en calizas de la Fm. Artemisa

Ejemplo de aplicación 2. Determinación del tipo de flujo a partir del estado de equilibrio de las aguas con respecto a los minerales constitutivos del acuífero

Uno de los problemas que se le presenta al hidrogeólogo es poder discernir el tipo de flujo (local, intermedio o regional) que drena un sistema kárstico, ya que se presentan en el terreno numerosos aguas procedentes de manantiales y pozos de diferente naturaleza, y esa definición permite la toma adecuada de medidas de protección de las fuentes. En las figuras 1-4 se muestran varios ejemplos de flujos que discurren a través de diferentes litologías en la Sierra del Rosario. En la figura 1 se observa el de las aguas muestreadas en diferentes manantiales con respecto al equilibrio de la calcita y la dolomita que drenan sedimentos constituidos por esquistos, areniscas y carbonatos de la Fm. Manacas (Fagundo et al., 2003). En general las aguas correspondientes a flujos locales se encuentran subsaturadas todo el año con respecto a ambos minerales, mientras que en los flujos intermedios, existe una fluctuación estacional, con prevalencia a la saturación o sobresaturación.

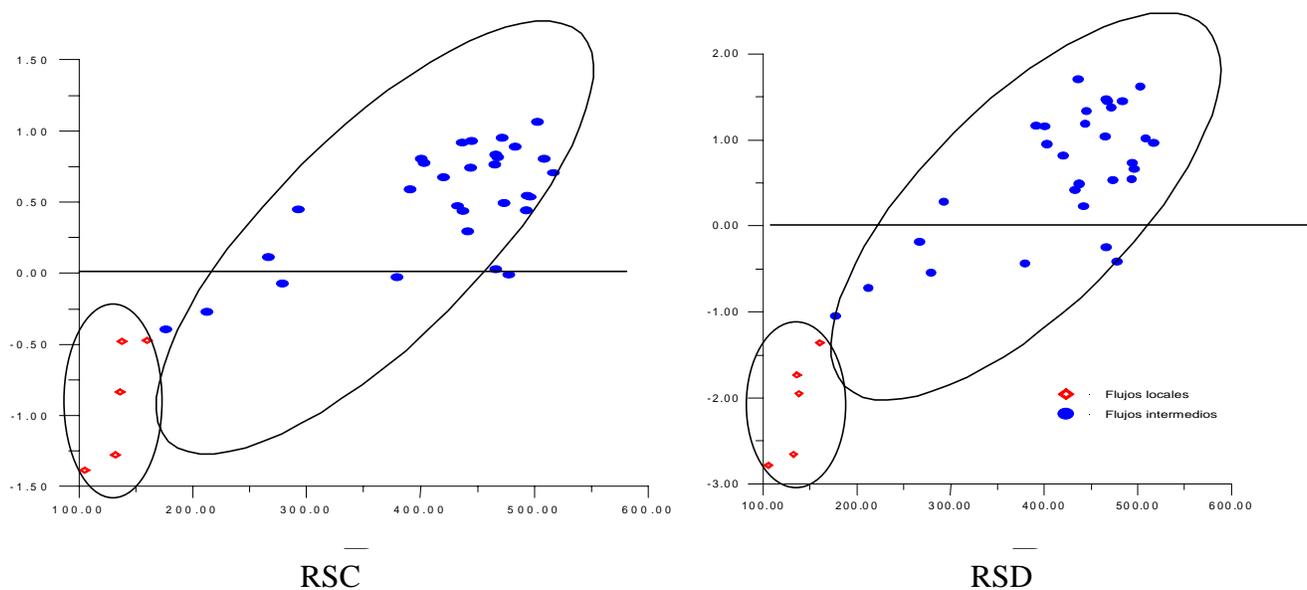


Figura 2. Valores de RSC y RSD en función del TDS. Flujos locales e intermedios que drenan esquistos y areniscas de la Fm. Manacas

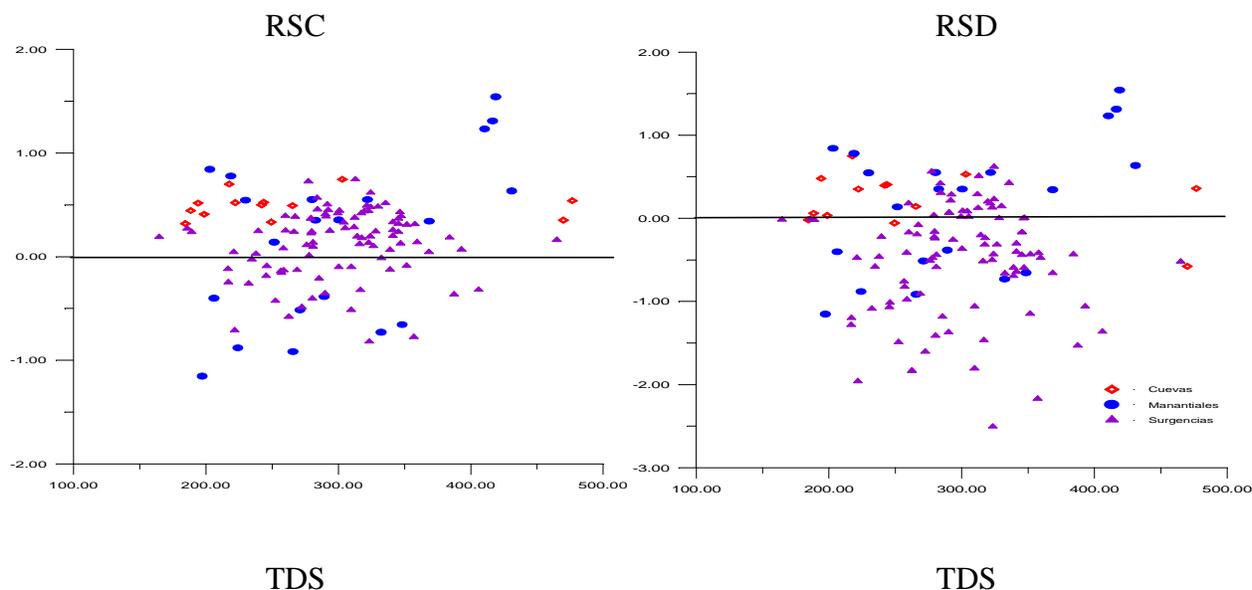
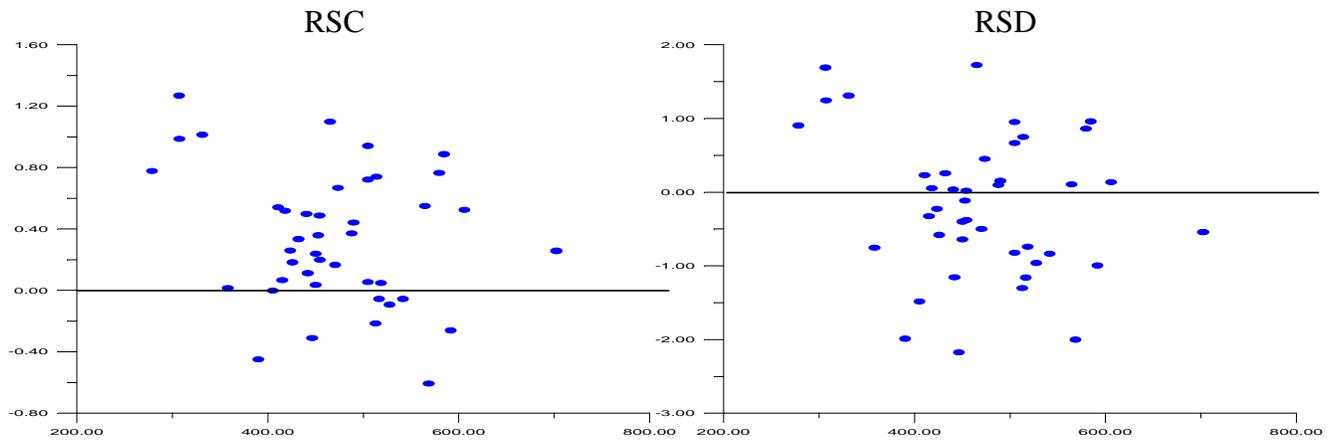


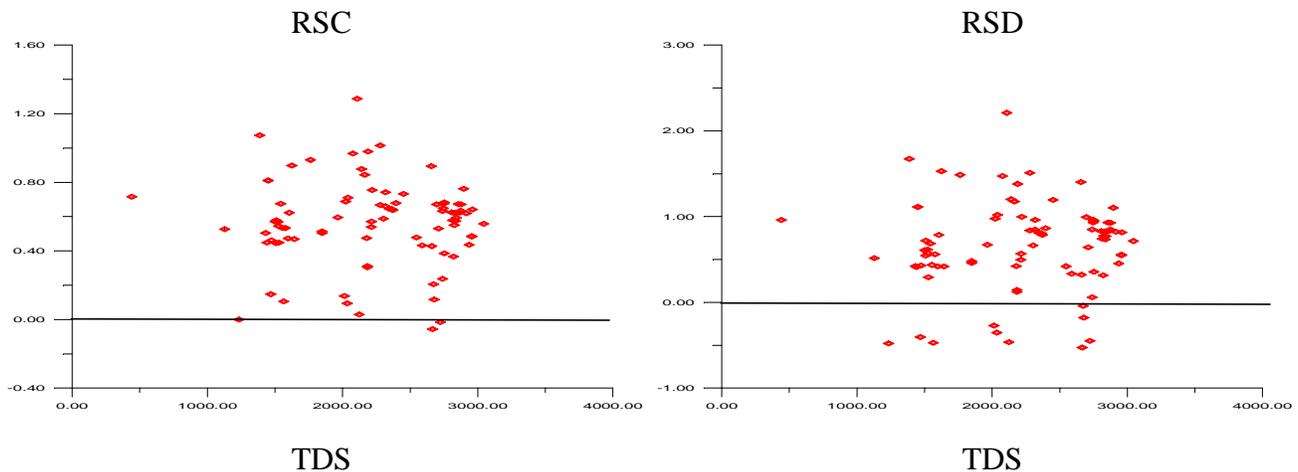
Figura 3. Valores de RSC y RSD en función del TDS. Flujos locales e intermedios que drenan calizas de la formación Guajaibón

En la figura 2 se ilustra el comportamiento de aguas que drenan el macizo carbonatado del Pan de Guajaibón (aguas de cueva, manantiales y surgencias kársticas), correspondientes a flujos locales e intermedios. En general, se aprecia como tendencia que las aguas de cueva (flujos locales) tienden a alcanzar el equilibrio con respecto a la calcita y la dolomita con baja mineralización; las aguas de los manantiales que emergen en el valle elevado situado entre los macizos del Pan de Guajaibón y Chiquita (flujos locales) se encuentran insaturadas, saturadas o sobresaturadas en dependencia del régimen de lluvia (más tiempo saturadas a la calcita que a la dolomita debido a la mayor disponibilidad del primer mineral en el terreno). Las aguas correspondientes a flujos intermedios (surgencias kársticas) poseen un comportamiento similar al de las aguas de los manantiales (flujos locales), lo cual se debe a la solubilidad de los carbonatos y la suficiente disponibilidad de CO₂ en la zona del suelo, lo cual permite que se alcance el equilibrio a la calcita en el tiempo que media entre la caída de las lluvias y la emisión del agua tanto por los manantiales como por las surgencias kársticas (Fagundo et al., 2003).

En la figura 3 se muestra el comportamiento con respecto al equilibrio de la calcita y la dolomita de los flujos locales que drenan las calizas de la Fm. Artemisa en la Sierra del Rosario, y en la figura 4, el comportamiento de los flujos regionales que drenan este mismo tipo de sedimento a mayor profundidad. Mientras que los flujos locales (Fig. 3) muestran una fluctuación estacional, encontrándose ocasionalmente saturadas o insaturadas con respecto a ambos minerales (con tendencia a la mayor saturación en calcita que en dolomita debido a la mayor disponibilidad del primer mineral en el terreno). Los flujos regionales (Fig. 4) tienden a encontrarse en el equilibrio o sobresaturadas tanto a la calcita como a la dolomita, lo cual es coherente con la el mayor tiempo y profundidad del recorrido subterráneo de estas aguas donde la influencia del ciclo hidrológico es despreciable (Fagundo et al., 2003).



TDS TDS
Figura 4. Valores de RSC y RSD en función del TDS. Flujos locales que drenan calizas de la Fm. Artemisa



TDS TDS
Figura 5. Valores de RSC y RSD en función del TDS. Flujos intermedios y regionales que drenan calizas de la Fm. Artemisa e interactúan con otras litologías

CONCLUSIONES

En este trabajo se han señalado los principios en que se basa la modelación hidrogeoquímica y se han presentado dos ejemplos de aplicación. En dichos ejemplos se puso de manifiesto las posibilidades que ofrecen los modelos relacionados con la teoría del equilibrio químico en la caracterización hidroquímica de acuíferos de diferente naturaleza hidrogeológica que ocurren en la Sierra del Rosario, así como de los flujos (locales, intermedios y regionales) que discurren a diferentes profundidades ese medio. La posición que ocupan las aguas en el diagrama de Tillman Trombe depende del tipo de material acuífero y del tiempo que media desde las precipitaciones hasta la emisión de las aguas por los manantiales. La tendencia en todos los casos es alcanzar el equilibrio químico respecto a los minerales calcita y dolomita. Mientras que los flujos locales que drenan esquistos, areniscas y carbonatos de la Fm. Manacas se encuentran insaturados a esos minerales, los flujos intermedios permanecen en el equilibrio una gran parte del año. Los flujos locales e intermedios que drenan carbonatos, tanto de las formaciones Guajaibón como Artemisa, tienden a encontrarse más tiempo

saturados respecto a la calcita e insaturados con respecto a la dolomita, mientras que los flujos regionales que drenan la última formación, tienden a la saturación con respecto a ambos minerales, lo cual se debe a una mayor interacción agua-roca a lo largo del mayor y más profundo recorrido subterráneo. .

BIBLIOGRAFÍA

1. Alvarez, E., I. Vinardell, J.R. Fagundo, E. Reguera. M.E. Cardoso (1990). Control de la calidad de las aguas mediante un sistema automatizado. Estudios Geológicos (Madrid), 46 (5-6): 409-414.
2. Alvarez, E., J.R. Fagundo (1991). SAPHIQ, un sistema para el procesamiento automatizado de datos hidroquímicos. Revista CENIC Ciencias Químicas 22 (1): 59-65.
3. Alvarez, E., y J.R. Fagundo (1995). SIMUCIN: Sistema para el estudio cinético y la modelación de las reacciones de disolución de minerales. En: "El Karst y los acuíferos Kársticos, ejemplos y métodos de estudio". Ed. A. Pulido-Bosch, J.R. Fagundo, J. Rodríguez, Univ. Granada (España), 209-213.
4. 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.
5. Ayora.C., C. Taberner, M.W. Saaltink y J. Carrera (1998). The genesis of dolomites: a discussion based on reactive transport modeling. Journal of Hydrology, 209: 346-365.
6. Back, W., R.N. Cherry and B.B. Hanshaw (1966). Chemical equilibrium between water and minerals of a carbonate aquifer. Nat. Speleol. Soc. Bull., 28 (3): 119-126.
7. Fagundo, J.R. y J.J. Valdés. (1975). Estudio químico físico de las aguas kársticas de la región de San Antonio de los Baños (La Habana) mediante el uso de modelos matemáticos. Ann. Speleol., 30 (4). 643-653
8. J.R. Fagundo, J.E. Rodríguez, V. Ferrera y P. González (1997). Geoquímica de acuíferos cársicos de la Sierra del Rosario, Pinar del Río, Cuba. En: "Investigaciones Hidrogeológicas en Cuba". Eds.: D.M. Arellano, M.A. Gómez, I. Antigüedad, Universidad del País Vasco, Bilbao (España), 135-149.
9. J. R. Fagundo, P. González, M. Suárez, C. Melián. J. Pajón, J. Fagundo-Sierra (2003). Hidrogeoquímica de los flujos locales, intermedios y regionales de la Sierra del Rosario, Pinar del Río. V Congreso de Geología y Minería, Ingeniería Geológica e Hidrogeología, Memorias GEOMIN 2003, La Habana 24-28 de Marzo. ISBN 959-7117-11-8, 16 Págs.
10. Fagundo-Sierra, J., J.R. Fagundo, P. González, M. Suárez (2001). Modelación de las aguas naturales. En: Memorias del VII. Taller de la Cátedra de Medio Ambiente, ISCTN, La Habana. ISBN 959-7136-13-9 (en soporte electrónico).
11. Fagundo-Sierra, J. y J.R. Fagundo (2003). HIDROGEOQUIM: Sistema informático basado en un modelo hidrogeoquímico para la caracterización y control de la calidad de las aguas naturales y mineromedicinales. Inédito.
12. Garrels, R.M. y C.L. Christ (1965). Solutions, minerals and equilibria. Harper and Row, New York, 450 Págs.
13. Garrels, R.M. y F.T. Mazquencie (1967). Origin of the chemical composition of some springs and lakes. Advances Chemical Series, 67: 222-242.
14. Garrels, R.M. y M.E. Thompson (1962). A chemical model for sea water at 25 °C and one atmosphere total pressure. Amer. Journal of Science, 260: 57-66.

15. Jacobson, R.L. and D. Langmuir (1975). An accurate method for calculating saturation level of ground waters with respect to calcite and dolomite. *Trans. Cave Res. Group. G. Brit.*, 14: 104-108. 2001
16. Kempe, S. A computer program for hydrochemical problems in karst water. *Ann. Speleol.*, 30 (4): 699-702, 1975.
17. Martínez, D.E., E.M., Bocanegra y N. M. Manzano. La modelación hidrogeoquímica como herramienta en estudios hidrogeológicos. *Boletín Geológico y Minero*, (España), 111 (4): 83-97, 2000. ISSN 0366-0176.
18. Mazkencie, F.T. y R.M. Garrels (1966). Chemical mass balance between rivers and oceans. *Amer. Journal of Science*, 264: 507-525.
19. Parkhurst, D.L., D.C. Thordtenson y L.N. Plummer (1980). PHREEQE - A computer program for geochemical calculation. U.S.G.S. *Water Resources Investigations*, 80-96, 1-210.
20. Parkhurst D.L., L.N. Plummer y D.C. Thordtenson (1982). BALANCE - A computer program for calculating mass transfer for geochemical reactions in ground water. U.S.G.S. *Water Resources Investigations*, 82-14, 29.
21. Parkhurst, D.L. y C.A.J. Appelo (1999). User's guide to PHREEQC- A computer program for speciation, reaction path, advective transport, and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. *Water Resources Investigations Report*, 99-4259, 1-312.
22. Plummer, L.N., E.C. Prestemon y D.L. Parkhurst (1991). An interactive code (NETPATH) for modelling NET geochemical reactions along a flow PATH. U.S.G.S. *Water Resources Investigations Report*, 91-4078, 1-94.
23. Sillen, L.G (1967). The ocean as a chemical system. *Science*, 156: 1189-1196.
24. Tillán, G., I. Vinardell, J.R. Fagundo, V. Ferrera, P. González y L. Sánchez (1996). SACAN: Sistema Automatizado para la Caracterización de Aguas Minerales. 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), 113-121.
25. Truesdell, A.H. y B.F. Jones (1974). WATEC, a computer program for calculating equilibria of natural waters. U.S.G.S. *Journal Research*, 2: 233-248.
26. Vinardell, I., E. Alvarez y J.R. Fagundo (1995). Sistema automatizado para el control de las aguas cársicas afectadas por la intrusión marina mediante reconocimiento de patrones, BATOMET. En: "El Karst y los acuíferos Kársticos, ejemplos y métodos de estudio". Ed. A. Pulido-Bosch, J.R. Fagundo, J. Rodríguez, Univ. Granada (España), 251-256.
27. Walter, A.L., E.O. Frind, D.W. Blowes, C.J. Ptacek y J.W. Molson (1992). Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater.1- Model development and evaluation. *Water Resour. Res.* 30: 3137-3148.
28. Wigley, T.M.L (1977). WATSPEC. A computer program for determining the equilibrium of aqueous solutions. *British Geomorphological Research Group Technical Bulletin*, 20: 46 Págs.