UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE QUÍMICA DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



Facies hidrogeoquímicas de las aguas subterráneas del sector oeste de la sub-cuenca del río Zuata, Área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela.

Trabajo Especial de Grado presentado ante la llustre Universidad Central de Venezuela por la Br. Sinaí Rodríguez para optar al Título de Licenciado en Geoquímica.

Caracas, Octubre 2009

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Facies hidrogeoquímicas de las aguas subterráneas del sector oeste de la sub-cuenca del río Zuata, Área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela" presentado por la Br. **Sinaí Lucia Rodríguez Bello**, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

Prof. Ramón L. Montero Asesor académico Prof. Santiago Marrero Asesor académico

Prof. José V. Gutiérrez Jurado Prof. María Álvarez Jurado

Mi tesis la dedico con todo mi amor:

A ti **DIOS** que me diste la oportunidad de vivir y de regalarme una familia maravillosa y un novio excepcional.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, que me ha conservado con vida, salud, ha guiado mis pasos y cuidado hasta hoy. Nunca permitió que me rindiera ante las dificultades.

A la llustre Universidad Central de Venezuela por permitirme durante estos años formar parte de la "Casa que vence las sombras". A la Facultad de Ciencias, al Instituto de Ciencias de la Tierra, donde me formé profesionalmente.

Cuando un sueño se hace realidad no siempre se le atribuye al empeño que pongamos en realizarlo. Detrás de cada sueño siempre hay personas que nos apoyan y creen en nosotros. Son seres especiales que nos animan a seguir adelante en nuestros proyectos brindándonos, de diferentes maneras, su solidaridad.

Deseo expresar mi gran amor y agradecimiento a mis padres, mis hermanos Nani y Gueño, por darme la estabilidad emocional, económica y sentimental para alcanzar este logro, que definitivamente no hubiese podido ser realidad sin ustedes. GRACIAS por darme la posibilidad de que de mi boca salga la palabra FAMILIA. Serán siempre mi inspiración para alcanzar mis metas, por enseñarme que todo se aprende y que todo esfuerzo es al final recompensa. Sus esfuerzos, se convirtieron en su triunfo y el mío, LOS AMO.

A Gabriel por su apoyo, compresión y amor que me permite sentir poder lograr lo que me proponga. Gracias por ser parte de mi vida; eres una bendición; 15 meses de completa alegría y triunfos... Tú abriste nuevamente mi alma y dejaste salir lo mejor de mi... TE AMO.

A Jhonny Pérez por enseñarme siempre el deseo de superación, gracias por estar siempre conmigo y haber sido más que un primo, un amigo para mí.

A mi tutor, Dr. Ramón Montero, por haberme brindado la oportunidad de desarrollar este proyecto y depositó en mí su confianza para llevarlo adelante, quien a pesar de ser un hombre tan ocupado siempre tenía un momento para escucharme y asesorarme. Gracias.

A PDVSA, en especial a la Gerencia Corporativa de Ambiente e Higiene Ocupacional; al profesor Tomasso Tosiani por haberme sumistrado toda la información y colaboración indispensable para la realización de este proyecto.

Gracias a todo el equipo del Laboratorio de Absorción, en donde desarrollé distintas partes de esta Tesis. Sr. Fernando, Franco, Ángel, Luis, Fernanda, gracias por los consejos, amistad y las tardes de parrillas, en donde no solo éramos un equipo de trabajo, sino también un equipo de amigos.

A todos mis amigos pasados y presentes; pasados por ayudarme a crecer y madurar como persona y presentes por estar siempre conmigo apoyándome en todo las circunstancias posibles, también son parte de esta alegría. Ángel, Diana, Andrés, Joan, Jhon, Ender, Jennifer, Joha, Kizzy, Norma, Betty. LOS QUIERO.

Y a todas aquellas personas que de una u otra manera me ayudaron a cumplir este sueño. Gracias.

RESUMEN

En la presente investigación fueron determinadas las especies químicas mayoritarias Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ y sílice disuelta (SiO₂) en muestras de aguas subterráneas y superficiales del sector oeste de la sub-cuenca del río Zuata de la Faja Petrolífera del Orinoco, con el fin de determinar las facies hidrogeoquímicas presentes en la zona, los procesos geoquímicos que pueden estar influyendo sobre la composición química, así como también, la evaluación de la probable contaminación de las aguas del acuífero.

Para la realización de este estudio fueron captadas 25 muestras de aguas subterráneas y 15 muestras de aguas superficiales, la cual se llevó a cabo en el mes de julio del año 2007; simultáneamente, fueron medidos "in situ" los parámetros fisicoquímicos pH, Eh, conductividad y temperatura. En el laboratorio fueron determinadas las especies químicas mayoritarias mediante técnicas analíticas tales como: espectroscopía de absorción y emisión atómica con llama, cromatografía iónica y espectrofotometría de UV-visible. Asimismo, fue determinada la concentración teórica de HCO₃⁻ utilizando para ello un modelo de interacción del agua con las probables unidades geológicas que constituyen la región de estudio.

Para la interpretación de los resultados obtenidos, se emplearon herramientas como las distribuciones espaciales, las relaciones interelementales y el diagrama de Piper, que permitieron establecer la existencia de tres tipos de aguas en este sector: bicarbonatadas cálcicas y/o magnésicas ($Ca^{2+}-Mg^{2+}-HCO_3^{-}$), bicarbonatadas sódicas ($Na^+-HCO_3^{-}$), y aguas tipo sulfatadas cálcicas ($Ca^{2+}-SO_4^{2-}$). Igualmente, el uso de dichas herramientas indican que los principales procesos que gobiernan las características de las aguas subterráneas son: el intercambio catiónico, la disolución de minerales carbonáticos, la disolución de silicatos y aluminosilicatos y en menor proporción, el aporte atmosférico. Así como, los probables factores, están relacionados al tiempo de residencia, litología, clima y las actividades antrópicas causantes de las especies contaminantes como el NO_3^{-} .

ÍNDICE

Ρ	á	g	i	n	а

-
1
3
3
5
5
5
10
10
10
10
10
11
11
11
12
13
15
16
16
16
16
16
17
17
17
17
18

 Proceso de concentración y precipitación de sales minerales 	18
2.7. Factores que controlan la composición del agua subterránea	19
- Clima	19
 Topografía o geomorfología del terreno 	19
- Interacción agua-roca	19
2.8. Relaciones entre geomorfología, y composición química de las aguas subterráneas	20
- Relaciones litología-composición de las aguas subterráneas	20
- Relaciones geología-geomorfología-composición de las	20
aguas subterráneas. Tiempo de permanencia	
 Variaciones laterales y verticales de la composición química 	21
del agua	
3. ANTECEDENTES	22
4. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	27
5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	36
6. METODOLOGÍA DE TRABAJO	38
6.1. Pre-campo	38
6.2. Etapa de campo	39
6.3. Etapa de laboratorio	39
7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	46
7.1. Validación de los resultados	47
7.2. Caracterización geoquímica de las aguas subterráneas	50
7.3. Especies mayoritarias y minoritarias	60
7.4. Facies hidrogeoquímicas de las aguas	75
7.5. Relaciones iónicas y diagrama de Gibbs	77
8. CONCLUSIONES	82
9. RECOMENDACIONES	83

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
11. APÉNDICES	89
11.1. Apéndice A: datos recopilados en el estudio	90
11.2. Apéndice B: cálculo de la conductividad y del balance iónico	92
11.3. Apéndice C: curvas de calibración utilizadas para la cuantificación de	95
las especies analizadas	

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Fig. 1. Ciclo hidrológico	4
Fig. 2. Tipos de aguas deducidas de un diagrama triangular de Piper	14
Fig. 3. Figuras de Stiff	15
Fig. 4. Ubicación del área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco,	
Estado Anzoátegui	27
Fig. 5. Provincias Sedimentarias de Venezuela	28
Fig. 6. Tabla de correlación de la cuenca Oriental de Venezuela	30
Fig. 7. Flujograma de la metodología propuesta	45
Figura 8. Representación gráfica del error porcentual del balance iónico	48
Figura 9. Representación gráfica de la correlación existente entre conductividad	
teórica frente a conductividad de campo	49
Figura 10. Relación del balance catión – anión	49
Figura 11. Distribución espacial del pH en la zona de estudio	54
Figura 12. Distribución espacial y caja gráfica del Eh	55
Figura 13. Distribución espacial y caja gráfica de la conductividad	57
Figura 14. Mapa de distribución espacial y caja gráfica de los SDT	59
Figura 15. Fragmento del Mapa Geológico de Venezuela, mostrando la litología	
que domina en la sub-cuenca del Zuata (Proyecto Junín 2007)	60
Figura 16. Distribución espacial y caja gráfica de calcio	61
Figura 17. Distribución espacial y caja gráfica del magnesio	63
Figura 18. Distribución espacial y caja gráfica del sodio	65
Figura 19. Distribución espacial y caja gráfica del potasio	67
Figura 20. Mapa de distribución espacial y caja gráfica para el bicarbonato	68
Figura 21. Distribución espacial y caja gráfica del cloruro	70
Figura 22. Distribución espacial y caja gráfica para el nitrato	71
Figura 23. Distribución espacial y caja gráfica para el sulfato	73
Figura 24. Distribución espacial y caja gráfica para la sílice disuelta	74
Figura 25. Diagrama de Piper para el total de las muestras de aguas captadas	
en el sector oeste del Área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco	75

Figura 27. Correlación entre el sodio y bicarbonato78Figura 28. Relación Ca Vs. Mg para todas las aguas analizadas78Figura 29. Relación entre $(Na^+ + K^+ - HCO_3^ SO_4^{-2^-})/(K^+ + Na^+ - Cl^-)$ para las78muestras de aguas subterráneas79Figura 30. Variación de la relación de los SDT Vs. a la (a) relación84(Na^++K^+)/(Na^++K^++Ca^{2^+}) y (b) relación Cl^/(Cl^++HCO_3^-)84	Figura 26. Evolución de las aguas subterráneas	77
Figura 28. Relación Ca Vs. Mg para todas las aguas analizadas78Figura 29. Relación entre $(Na^+ + K^+ - HCO_3^ SO_4^{-2^-})/(K^+ + Na^+ - Cl^-)$ para las79muestras de aguas subterráneas79Figura 30. Variación de la relación de los SDT Vs. a la (a) relación84 $(Na^+ + K^+)/(Na^+ + K^+ + Ca^{2^+})$ y (b) relación Cl ⁻ /(Cl ⁻ + HCO_3^-)84	Figura 27. Correlación entre el sodio y bicarbonato	78
Figura 29. Relación entre $(Na^+ + K^+ - HCO_3^ SO_4^{-2^-})/(K^+ + Na^+ - CI^-)$ para lasmuestras de aguas subterráneas79Figura 30. Variación de la relación de los SDT Vs. a la (a) relación84 $(Na^+ + K^+)/(Na^+ + K^+ + Ca^{2^+})$ y (b) relación CI ⁻ /(CI ⁻ + HCO_3^-)84	Figura 28. Relación Ca Vs. Mg para todas las aguas analizadas	78
muestras de aguas subterráneas79Figura 30. Variación de la relación de los SDT Vs. a la (a) relación81 $(Na^++K^+)/(Na^++K^++Ca^{2+})$ y (b) relación Cl ⁻ /(Cl ⁻ +HCO ₃ ⁻)81	Figura 29 . Relación entre (Na ⁺ + K ⁺ – HCO ₃ ⁻ - SO ₄ ⁻²⁻)/ (K ⁺ + Na ⁺ - Cl ⁻) para las	
Figura 30.Variación de la relación de los SDT Vs. a la (a) relación $(Na^++K^+)/(Na^++K^++Ca^{2+})$ y (b) relación Cl ⁻ /(Cl ⁻ +HCO ₃ ⁻)8'	muestras de aguas subterráneas	79
$(Na^{+}+K^{+})/(Na^{+}+K^{+}+Ca^{2+})$ y (b) relación Cl ⁻ /(Cl ⁻ +HCO ₃ ⁻) 8'	Figura 30. Variación de la relación de los SDT Vs. a la (a) relación	
	81	

ÍNDICE DE TABLAS

Página

Tabla 1:	Valores máximos de referencia para aguas tipo 1 de acuerdo al	
	Decreto 883	13
Tabla 2.	Principales aportes de las especies catiónicas a las aguas de la zona oeste de la sub-cuenca del río Zuata (µmol/L)	42
Tabla 3.	Descripción de los pozos y parámetros fisicoquímicos medidos en	
	campo	90
Tabla 4: Concentraciones de las especies mayoritarias catiónicas y aniónicas		
	determinadas durante la etapa de laboratorio	91
Tabla 5:	Datos del balance de carga	94

1. INTRODUCCIÓN

El agua dulce de los ríos y lagos, es el recurso natural más extensamente aprovechado por las sociedades desde tiempos remotos. Sin embargo, en décadas recientes se ha incrementado el consumo de agua del subsuelo como consecuencia del paulatino deterioro de las fuentes de agua superficiales. El agua subterránea es, en muchos casos, la fuente primaria para consumo humano, así como también para las actividades agrícolas, pecuarias e industriales.

La variabilidad composicional de las aguas subterráneas es predominantemente el resultado de reacciones químicas entre el agua infiltrada y el medio poroso, acompañado a su vez por cambios en el transporte del material durante su recorrido a través del sustrato penetrado y por un conjunto de complejos procesos físicos, químicos y biológicos que actúan en el sistema acuífero (Yamanaka *y Nakano., 2*005).

Los procesos geoquímicos que ocurren durante la interacción entre el agua subterránea y los minerales que conforman la unidad acuífera, tienen gran influencia sobre la calidad del agua (Rajmohan y Elango, 2004). Así mismo, las actividades antrópicas tienen un impacto considerable sobre la condición final del agua. De este modo, los solutos pueden ser directamente incorporados al agua subterránea a través de la infiltración de las aguas servidas de origen doméstico, de desechos industriales, de rellenos sanitarios y de actividades agropecuarias, así como a partir de derrames de hidrocarburos, por escape de gasolina desde tanques de almacenamiento y por la sobreexplotación de pozos (Custodio y Llamas, 1976; Hem, 1985; Domenico y Schwartz, 1990).

La zona de estudio corresponde al área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, ubicada entre la región oeste del estado Anzoátegui y la región este del estado Guarico. En esta región están ubicadas las mayores reservas de petróleo del país, evidenciando su importancia económica. Debido a ello, PDVSA (2008) la ha definido como prioritaria para la ejecución de estudios que permitan tener un conocimiento de la situación actual y del estado de conservación de los ecosistemas. Es probable que debido a la

progresiva intervención antrópica asociada al desarrollo industrial llevado a cabo para la exploración, certificación, producción y comercialización del hidrocarburo, la Faja Petrolífera del Orinoco pudiera estar siendo afectada por las actividades antrópicas.

Cabe destacar que en el área de estudio propuesta, son prácticamente inexistentes los estudios hidrogeoquímicos que permitan entender la presencia de facies hidrogeoquímicas, así como los factores y procesos que la controlan.

Debido a lo anteriormente planteado, en el presente proyecto se planteó el siguiente objetivo general:

- Identificar las facies hidrogeoquímicas de las aguas subterráneas del sector oeste de la sub-cuenca del río Zuata del Área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela.

Para poder alcanzar el objetivo general fueron planteados los siguientes objetivos específicos:

- Caracterización de las aguas subterráneas presentes en la cuenca, a partir de los parámetros fisicoquímicos pH, Eh, temperatura y conductividad, así como a través de la determinación de la concentración de las especies químicas mayoritarias Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ y SiO₂ (sílice disuelta); así como de la distribución de las mismas.

- Determinar los posibles procesos geoquímicos que influyen sobre la composición química de las aguas subterráneas.

Es importante señalar que estos estudios se convertirán en herramienta que puede ser de utilidad para la toma de decisiones acertadas, así como servir de base para el seguimiento y monitoreo de las variables ambientales y sociales; esto debido a que dicho estudio permitián obtener información básica necesaria a partir de la cual se podrían prevenir cambios o modificaciones que causarían daños a nivel del agua subterránea en el área Junín.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La revisión bibliográfica seguidamente desarrollada, destaca los aspectos conceptuales que fueron de utilidad para la discusión de los antecedentes, orientada hacia la búsqueda de información relacionada a la caracterización química y geoquímica de las aguas subterráneas.

2.1. Aguas subterráneas

Antes de definir las aguas subterráneas se considera conveniente comenzar con una referencia al ciclo hidrológico (Figura 1), el cual no es más que el movimiento constante del agua entre la hidrósfera, atmósfera, litósfera y la biósfera (Tarbuck y Lutgens, 1999). Este ciclo se inicia con la evaporación del agua desde cualquier cuerpo que la contenga, como es el caso de las plantas; no obstante los océanos son los principales cuerpos que aportan agua a la atmósfera por este proceso; luego, ésta es condensada en forma de nubes y posteriormente, por medio de los vientos, es transportada a los continentes, donde cae en forma de lluvia o nieve. Parte de esta agua se infiltra a través del subsuelo. Al pasar el límite de la zona no saturada a la zona saturada, conocida como nivel freático, pasa a convertirse en lo que se denomina agua subterránea, mientras que el resto del agua presente en la superficie drena hacia los ríos y lagos. Finalmente, todas las aguas involucradas retornan a los océanos mediante la precipitación y la descarga tanto superficial como subterránea (Tarbuck y Letgens, 1999).

Según Hamblin (1992) las aguas subterráneas son aquellas que ocupan los poros e intersticios en un estrato geológico. Representan dentro del ciclo hidrológico aproximadamente el 20% del agua que no esta contenida en los océanos.

Por su parte, Drever (1997) indica que las aguas subterráneas tienen su origen en la infiltración de las aguas meteóricas y superficiales, a través de uno o más estratos que poseen condiciones de porosidad y permeabilidad que facilitan el transporte y acumulación.

3

El comportamiento de los sistemas de aguas subterráneas es controlado por la porosidad y la permeabilidad de las rocas presentes. La porosidad es la fracción o el porcentaje de espacios vacíos presentes en el cuerpo rocoso, mientras que la permeabilidad es la capacidad que tiene la roca para transmitir los fluidos a través de dichos poros. Estos cuerpos rocosos capaces de permitir el flujo de fluidos, principalmente agua, a través de sus fracturas y/o poros interconectados hidráulicamente, son denominados acuíferos. También existen cuerpos rocosos, llamados acuitardos, que presentan una baja permeabilidad y por lo tanto una velocidad de flujo muy lenta (Drever, 1997).

Cuando se presentan alternancias entre rocas permeables y rocas no permeables, los acuíferos pueden ser clasificados como emperchados o confinados. Los emperchados existen cuando se presentan rocas permeables saturadas envueltas por rocas impermeables. También se pueden mencionar a los acuíferos artesianos o confinados, los cuales consisten en un cuerpo rocoso permeable y no saturado que se encuentra intercalado o sellado por un estrato impermeable (Drever, 1997).



Figura 1: Ciclo hidrológico (Evans, 2009)

2.1.1. Composición química de las aguas subterráneas

La composición química de las aguas subterráneas es controlada por una serie de factores dentro de los cuales pueden mencionarse el tipo de roca, el relieve, el clima, la vegetación y el tiempo de residencia (Hem, 1985). Asimismo, la determinación de la composición química puede proporcionar información acerca de las rocas por donde circula esta agua, su velocidad, dirección de flujo y localización de yacimientos minerales (Davis y Wiest, 1971).

Las aguas subterráneas pueden ser clasificadas atendiendo a su concentración de sólidos totales disueltos (SDT), origen y al tiempo de contacto con el acuífero.

2.1.2. Facies hidrogeoquímicas

Conjunto o grupos de aguas definidas por una serie de características, asociadas con similares factores y procesos que las originan (Montero, 1996).

2.2. Sólidos disueltos totales (SDT)

La concentración de sustancias disueltas en las aguas subterráneas, representa el efecto neto del proceso de interacción agua-roca el cual puede involucrar una o más de las siguientes reacciones: intercambio iónico, oxido-reducción, ácido-base, disolución y precipitación de minerales entre otras. Las sustancias disueltas están comúnmente presentes en estado iónico, siendo clasificadas de acuerdo a su concentración en: mayoritarias, minoritarias y traza. Custodio y Llamas (1976) indican las especies mayoritarias o fundamentales son los siguientes iones: Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻ y SO₄²⁻; mientras que, los iones minoritarios más importantes son NO₃⁻, CO₃²⁻, K⁺, Fe²⁺, NO₂⁻, Cl⁻ y NH₄⁺. Sin embargo, Custodio y Llamas (1976) acotan sobre la consideración frecuente de los iones NO₃⁻, CO₃²⁻ y K⁺ dentro del grupo de las especies mayoritarias, aun cuando su concentración en las aguas es pequeña, así como la inclusión en algunas ocasiones del ión Fe²⁺ dentro de este grupo.

Con excepción del oxígeno (O₂), el sílicio (Si) es el elemento más abundante en la corteza terrestre; no obstante, en la mayor parte de las aguas naturales, el Si ocupa

solamente el cuarto o quinto lugar entre los elementos disueltos más abundantes. Esta falta de movilidad del elemento, es debido al bajo índice de solubilidad en agua de la mayor parte de los minerales que contienen Si (Hem, 1985).

El Na⁺ presente en las aguas debe su origen, principalmente a la liberación de productos solubles generados durante la meteorización de feldespatos del grupo de las plagioclasas (Davis y Wiest, 1971). No obstante, existen otras fuentes de aporte como la disolución de sales evaporíticas, por procesos de intercambio iónico y por influencia de actividades antrópicas.

Por otro lado, el ión K⁺ presenta una solubilidad muy elevada, por lo que es muy difícil de precipitar. Este es afectado fácilmente por el cambio de bases y es absorbido de forma muy poco reversible por las arcillas en formación (paso de montmorillonita a illita) para formar parte de su estructura, aspecto que lo diferencia notablemente del Na⁺. Por ello, en las aguas naturales a pesar de la mayor abundancia de K⁺ en muchas rocas, el ión K⁺ está en menor concentración que el ión Na⁺. Este ión frecuentemente se encuentra entre 0,1 y 10 mg/L en aguas dulces; en el agua de mar puede llegar hasta 400 mg/L; y en salmueras hasta 100.000 mg/L (Custodio y Llamas, 1976). El ión K⁺ presente suele ser el producto de procesos de meteorización de ortoclasa, microclino, biotita, leucita y nefelina, constituyentes de rocas ígneas y metamórficas. Cuando las aguas percolan a través de depósitos evaporíticos pueden llegar a contener altas concentraciones de K⁺ (Davis y Wiest, 1971).

Por su parte, el ión Ca²⁺ proviene de sales moderadamente solubles a muy solubles, siendo fácil de precipitar como carbonato de calcio (Custodio y Llamas 1976). Debido a que ésta es una de las especies más abundantes en la corteza terrestre y sumamente móvil, es obtenida también como uno de los iones más abundantes de las aguas subterráneas (Davis y Wiest, 1971; Custodio y Llamas, 1976).

El ión Ca²⁺ está presente en aguas dulces entre 10 y 250 mg/L, en agua de mar alrededor de 400 mg/L y en salmueras de cloruro de calcio hasta 50.000 mg/L. Su

6

presencia en el agua puede ser consecuencia de la disolución de calizas, dolomitas, yeso y anhidritas, como también de feldespatos y otros silicatos, así como de la disolución de cemento calcáreo presente en algunas rocas sedimentarias (Custodio y Llamas 1976).

El ión Mg²⁺ presenta propiedades similares al ión Ca²⁺ pero es más soluble. En aguas dulces está entre 1 y 100 mg/L, mientras que en agua de mar puede llegar hasta 1.200 mg/L (Custodio y Llamas 1976).

Entre las fuentes más comunes del ión Mg²⁺ en las aguas subterráneas están las dolomitas presentes en rocas sedimentarias y metamórficas como es el caso del mármol, sin dejar de mencionar que muchas calizas contienen igualmente Mg²⁺ que puede ser aportado a las aguas durante el proceso de meteorización química. Asimismo, este ión puede ser aportado por la disolución del olivino, la biotita, y la hornblenda y la augita presente en las rocas ígneas. Igualmente, dicho ión puede ser aportado por la interacción de las aguas con la serpentinita, el talco, diopsido y la tremolita constituyentes de las rocas metamórficas (Hem, 1985).

Los iones $CO_3^{2^-}$ y HCO_3^- controlan casi exclusivamente la alcalinidad de las aguas. La mayoría de estos iones en las aguas subterráneas deben su existencia al dióxido de carbono (CO_2) procedente de la atmósfera, así como del subsuelo el cual es generado por la descomposición de la materia orgánica. También puede ser aportado a través de la disolución de las rocas carbonáticas (Davis y Wiest, 1971).

El ión HCO_3^- varía entre 50 y 350 mg/L en aguas dulces, pudiendo llegar hasta 800 mg/L. En el agua de mar oscila alrededor de 100 mg/L. Por su parte, el ión $CO_3^{2^-}$ está presente en concentraciones mucho menores que el HCO_3^- . Es importante destacar que si el pH < 8,3 se le considera muy cercano a cero. En aguas alcalinas con pH > 8,3, el $CO_3^{2^-}$ puede llegar hasta 50 mg/L en aguas naturales, mientras que el agua de mar tiene menos de 1 mg/L de dicho ión (Collins, 1970).

Por otra parte, si en el acuífero no existe aporte de CO_2 , la concentración de carbono disuelto ($CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2^-}$) permanece constante y muchas veces puede suponerse que la concentración de HCO_3^- es casi constante ya que es el ión dominante (Custodio y Llamas, 1976).

La concentración de $SO_4^{2^-}$ en las aguas subterráneas, generalmente está controlada por la presencia y solubilidad de minerales como yeso y anhidrita, así como por la oxidación de pirita (Davis y Wiest, 1971). En medios reductores con abundante materia orgánica, el ión $SO_4^{2^-}$ puede por procesos de reducción bacteriana pasar a azufre o sulfuro (Davis y Wiest, 1971; Custodio y Llamas 1976).

Aunque el Cl⁻ es un componente menor en la corteza terrestre, es muy importante en muchas aguas naturales (Davis y Wiest, 1971). La mayor parte del Cl⁻ que está presente en las aguas subterráneas, frecuentemente procede de las cuatro fuentes siguientes: 1) agua marina atrapada en los sedimentos, 2) disolución de sal común y minerales que existen en la forma de evaporítas, 3) concentración por evaporación de Cl⁻ existente en las aguas de lluvia y nieve y 4) disolución de partículas de material sólido provenientes de la atmósfera (Davis y Wiest, 1971). La concentración del ión Cl⁻ es casi inalterado durante los procesos de intercambio iónico, absorción y actividad biológica (Davis y Wiest, 1971).

El Cl⁻ puede estar presente entre 10 y 250 mg/L en aguas dulces, aunque no es raro que esté presente en valores mayores. En el agua de mar está en concentraciones que oscilan entre 18.000 mg/L y 21.000 mg/L; mientras que en el caso de las salmueras naturales, puede llegar hasta la saturación, cuya concentración es de aproximadamente 220.000 mg/L (Collins, 1970). Su procedencia en las aguas subterráneas puede estar asociada a procesos de lixiviación de sedimentos depositados en ambientes marinos, mezcla de agua de mar en regiones costeras; asimismo, muy localmente puede provenir del contacto del agua con rocas evaporíticas (sales) y de ciertos minerales asociados a rocas ígneas y metamórficas como sodalita y apatito (Custodio y Llamas, 1976).

Por otro lado, la mayor parte del ión NO₃⁻ presente en las aguas subterráneas tiene un origen orgánico o proviene de compuestos químicos usados en actividades agrícolas o industriales, por lo que sus altas concentraciones es atribuida en la mayoría de los casos, a la influencia antrópica. El NO₃⁻ es altamente soluble, por lo que únicamente puede ser removido de agua natural, a través de la actividad orgánica o mediante procesos de evaporación (Davis y Wiest, 1971).

El resto de los iones y sustancias disueltas tales como Ba²⁺, Br⁻, Pb²⁺, Zn²⁺, Li⁺ y Cd²⁺ entre otros, pueden estar presentes en concentraciones notablemente más pequeñas que las mencionadas anteriormente, oscilando entre 0,0001 y 0,1 mg/L. En ese sentido, estos iones reciben el nombre de iones trazas cuyas concentraciones se encuentran formando menos del 1% del contenido iónico total, por lo que su proporción es difícilmente cuantificable por medios químicos usuales; sin embargo, en la actualidad existen equipos y tecnologías disponibles para su determinación.

El ión F⁻ presenta un comportamiento geoquímico diferente al resto de los elementos del grupo de los halógenos, encontrándose asociado a compuestos con baja solubilidad (Davis y Wiest, 1971). Las fuentes más comunes de este elemento son minerales como la fluorita, apatito y en menor proporción, algunos anfíboles.

El Boro es probablemente uno de los elementos más importantes para el establecimiento del origen de las aguas subterráneas (Davis y Wiest, 1971). Su fuente puede ser variada encontrándose en los gases volcánicos, depósitos evaporíticos, rocas pegmatíticas y como consecuencia de las actividades antrópicas.

El comportamiento químico de los iones de hierro es relativamente complejo, ya que puede existir en los estados de oxidación Fe²⁺ y Fe³⁺. En las aguas naturales puede ser comúnmente encontrado en estado Fe³⁺, cuya movilidad relativa es controlada por procesos de oxido-reducción (Custodio y Llamas 1976).

El comportamiento químico del Mn es muy similar al del Fe, obedeciendo también al carácter oxidante o reductor del ambiente en el cual está presente.

Finalmente, el Sr posee un comportamiento geoquímico similar al Ca²⁺, sustituyendo al Ca²⁺ o K⁺ en minerales contenidos en rocas ígneas, aunque en cantidades poco importantes y en rocas sedimentarias como la calcita (Custodio y Llamas 1976).

2.2.1. Clasificación de las aguas subterráneas por su origen y tiempo de contacto con el acuífero

En el subsuelo existen diferentes tipos de aguas subterráneas, las cuales pueden ser clasificadas atendiendo a su composición química y a su origen.

Aguas vadosas, meteóricas o recientes: son las incluidas en el ciclo del agua en la hidrósfera-litósfera-atmósfera. Se le puede caracterizar fácilmente por poseer algunos radioisótopos de vida no muy larga, tales como tritio, radiosilicio, entre otros, de origen atmosférico y una composición isotópica similar a la del agua de lluvia (Custodio y Llamas 1976).

Aguas marinas: son las aguas del mar que han invadido recientemente los sedimentos costeros. Son similares en composición a la del mar, quizás con mayor dureza y composición isotópica similar (Custodio y Llamas 1976).

Aguas fósiles: son aguas atrapadas en el terreno, que permanecen en él durante miles de años. No es preciso que sean estacionarias sino que basta con que el movimiento sea lento y el recorrido largo. Son aguas en general muy salinas pues el contacto con el terreno es muy prolongado (Custodio y Llamas 1976).

Aguas connatas: son las aguas atrapadas en el momento de la formación de los sedimentos. Esta agua atrapada es expulsada después de la consolidación, pero si la roca final es aún porosa, puede quedar algo del agua de imbibición en ella, que es el agua connata. Con frecuencia estas aguas son desplazadas y se acumulan en otros

materiales donde pueden sufrir una mezcla mayor o menor con aguas vadosas; en este caso no se trata de aguas connatas de la formación sino de aguas emigradas. Las aguas connatas no son necesariamente aguas fósiles, pues pueden corresponder a sedimentos recientes (Custodio y Llamas 1976).

Aguas juveniles, metamórficas, magmáticas y volcánicas: las aguas juveniles son aquellas que proceden del interior de la tierra, sin haber estado antes en superficie y su interés es limitado. Muchas aguas consideradas juveniles son meteóricas, por lo menos en su mayor parte, por su elevado contenido en tritio (T) (Custodio y Llamas 1976).

Por su parte, las aguas metamórficas son las desprendidas de sedimentos en proceso de metamorfismo, suelen tener concentraciones elevadas en CO_2 , HCO_3^- , algo elevado en l⁻ y pueden ser menos cloruradas que el agua de mar. Aunque el valor absoluto sea elevado, su contenido en D₂ es menor o igual que el del agua marina y el contenido en O^{18} es mayor.

Mientras que, las de origen magmático y las volcánicas se desprenden de las emisiones de lava, y gases volcánicos, entres otros. Suelen ser del tipo clorurado sódico, con concentraciones anormalmente elevado de Li⁺, F⁻, SiO₂, B, S²⁻, CO₂ y bajos en l⁻, Br⁻, Ca²⁺ y NO₃⁻ o NH₄⁺ (Custodio y Llamas 1976).

Aguas minerales: son aguas de composición química muy variada, pero que se caracterizan por poseer elementos en disolución en cantidades notables o grandes, que las aguas vadosas normales no poseen. Suelen estar relacionadas con fenómenos volcánicos y orogénicos y muchas veces son termales, otras veces son simplemente el resultado de su circulación a través de terrenos que pueden aportar grandes cantidades de sales solubles (Custodio y Llamas 1976).

Aguas saladas y salmueras naturales: actualmente se acepta que muchas de esas aguas saladas y salmueras son de origen marino, pero es preciso admitir que en su larga permanencia en el terreno, con frecuencia de millones de años, han sufrido procesos modificadores que pueden haber alterado su facies original (Custodio y Llamas 1976).

2.3. Usos del agua

El Decreto Presidencial 883, de fecha 11 de octubre de 1995 (Gaceta Oficial Nº 5.021), establece la normativa para la clasificación y calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos en el territorio nacional. Bajo esta norma son establecidos 7 tipos de aguas:

• Aguas tipo 1: Estas aguas están destinadas al uso doméstico y al uso industrial que requiera de agua potable, siempre que ésta forme parte de un producto o subproducto destinado al consumo humano o que entre en contacto con él (Tabla 1). Este tipo de agua es clasificada a su vez en 3 subtipos:

 Subtipo 1A: Desde el punto de vista sanitario pueden ser utilizadas de manera potable, simplemente al añadir desinfectantes.

• Subtipo 1B: Desde el punto de vista sanitario pueden ser reutilizadas de manera potable, mediante tratamientos de coagulación, filtración y cloración.

 Subtipo 3B: Desde el punto de vista sanitario pueden ser reutilizadas de manera potable, por procesos no convencionales de potabilización.

• Aguas tipo 2: Son aguas destinadas a fines agropecuarios, que a su vez son divididas en dos subtipos:

o Subtipo 2A: Aguas de riego para productos de consumo humano.

 Subtipo 2B: Aguas de riego para productos de consumo no humano, con fines pecuarios.

• Aguas tipo 3: Son aguas marinas destinadas a la cría y explotación de moluscos consumidos en crudo.

• Aguas tipo 4: Aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia. Este tipo a su vez se divide en:

o Subtipo 4A: Aguas aptas para el contacto humano total

Subtipo 4B: Aguas aptas para el contacto humano parcial

- Aguas tipo 5: Aguas para uso industrial que no requieran ser potables.
- Aguas tipo 6: Aguas utilizadas a navegación y generación de energía.

 Aguas tipo 7: Aguas destinadas para el transporte, dispersión y desdoblamiento de contaminantes sin que se produzca interferencia con el medio ambiente adyacente.

Propiedad o elemento	Valor de referencia
рН	6,00 - 8,5
Dureza (CaCO ₃)	500 mg/L
Sodio	200 mg/L
Cloruro	600 mg/L
Nitrito + Nitrato	10,00 mg/L
Sulfato	400 mg/L
Hierro total	1,00 mg/L
Manganeso	0,1 mg/L
Fluoruro	1,7 mg/L

 Tabla 1: Valores máximos de referencia para aguas tipo 1 de acuerdo al Decreto 883.

Tomado de: Gaceta oficial de la República de Venezuela N°5.021 (1995)

2.4. Representaciones gráficas y diagramas

Para cualquier estudio hidrogeoquímico conviene visualizar gráficamente los datos químicos, puesto que de esta manera puede observar posibles relaciones de interés. Con los datos disponibles, pueden ser construidos entre otros, mapas geohidrogeoquímicos y si se sospecha que existan varios acuíferos, recurrir a diagramas bidimensionales de dispersión (Custodio y Llamas 1976).

En ese sentido, la clasificación de los tipos de agua puede determinarse en base a las relaciones existentes entre los principales iones mayoritarios presentes en las aguas. Asimismo, estas relaciones permiten dilucidar los procesos que controlan la composición química de las aguas, así como la identificación de las facies hidrogeoquímicas presentes en una región en particular.

Una de las herramientas usadas en estudios geoquímicos es la desarrollada por Piper (1944), el cual propone la clasificación de aguas a través de la elaboración de un diagrama que permite establecer tipos de aguas, mezclas entre ellas así como su evolución geoquímica. También puede ser usado en estudios de contaminación de aguas, determinación de procesos de disolución y precipitación, intercambio iónico e interacción agua-roca, entre otras aplicaciones (Custodio y Llamas 1976).

El diagrama de Piper o triangulares, es ideal para representar tres componentes (aniones y/o cationes) en forma simultánea. Este consta de dos triángulos y un romboedro central (Figura 2), donde en el triángulo izquierdo son proyectadas las concentraciones de los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ + K⁺ en miliequivalentes/litro (meq/L), normalizados al 100%; mientras que, en el triángulo derecho están las concentraciones de los aniones HCO_3^- + CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y Cl⁻. Por su parte, en el romboedro central son colocados los puntos obtenidos tanto para cationes como para aniones, lo que permite la clasificación del tipo o tipos de agua presentes en el área de estudio.



Figura 2: Tipos de aguas deducidas de un diagrama triangular de Piper (Custodio y Llamas 1976).

Por su parte, los diagramas de Stiff (1951) caracterizan bien una serie de concentraciones iónicas, y se adaptan muy bien a mapas, dando una rápida idea de las características químicas de los diferentes tipos de agua (Custodio y Llamas 1976). Las figuras de Stiff (1951) permiten representar los resultados de los análisis fisicoquímicos de las aguas connatas, meteóricas y mezclas.

Este sistema de representación está basado en la relación que existe entre la composición química del agua y una figura en forma de estrella generada a partir de los resultados obtenidos al determinar las especies Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻ y SO₄²⁻ que permite identificar visualmente el tipo de agua, su comportamiento y tendencia (Figura 3).



Figura 3: Figuras de Stiff (Medrano, 2001)

2.5. Relaciones interiónicas

Las relaciones entre los iones disueltos en agua pueden guardar cierta relación con la formación geológica a través de la cual fluye el agua, así como indicar la acción de fenómenos modificadores o una característica específica del agua considerada (Custodio y Llamas 1976). En ese sentido, seguidamente son desarrolladas algunas de las relaciones iónicas reportadas en la literatura.

Relación Mg²⁺/Ca²⁺: esta relación varía frecuentemente entre 0,3 y 1,5 en las aguas continentales. Los valores próximos a 1 indican la posible influencia de formaciones dolomíticas, o con serpentina, mientras que valores superiores a 1 suelen estar en general relacionados con terrenos ricos en silicatos magnésicos como los gabros y basaltos (Custodio y Llamas, 1976).

Relación K⁺/Na⁺: en aguas dulces, la relación molar K⁺/Na⁺ puede variar entre 0,001 y 1, siendo lo más frecuente que varíe entre 0,004 y 0,3; mientras que, para el agua marina varía entre 0,02 y 0,025.

Adicionalmente, debido a la fijación preferente de K⁺ en el suelo, esta relación es menor en el agua que en la roca origen, tanto menor cuanto más concentrada en sales está el agua (Custodio y Llamas 1976).

Relación Cl⁻/HCO₃⁻: dado que la concentración de HCO₃⁻ es un valor relativamente constante en las aguas subterráneas, la relación Cl⁻/HCO₃⁻ es de interés para seguir el proceso de concentración de sales en el sentido del flujo subterráneo. Esta relación es especialmente útil en la caracterización de la intrusión marina ya que en aguas continentales tiene normalmente un valor entre 0,1 y 5; mientras que en el agua del mar, varía entre 20 y 50 (Custodio y Llamas 1976).

Relación SO₄²⁻/**CI**⁻: en aguas algo salinas, la concentración del ión SO₄²⁻ tiende a hacerse constante por lo que la relación SO₄²⁻/Cl⁻ tiene un interés similar al de la relación Cl⁻/HCO₃⁻. No obstante, ésta pierde utilidad cuando se produce reducción de SO₄²⁻, aunque puede servir para caracterizarla.

Valor $\sqrt{SO_4^{2^-} \cdot Ca^{2^+}}$: sólo tiene interés para constatar probables procesos de disolución o precipitación de yeso. Es proporcional al producto de solubilidad del yeso (Custodio y Llamas 1976).

Relaciones Ca²⁺/Cl⁻, Mg²⁺/Cl⁻, (Ca²⁺ + Mg²⁺)/ Cl⁻, (Na⁺ + K⁺)/ Cl⁻ y Sr²⁺/ Ca²⁺: tienen interés para caracterizar el cambio de bases ya que no se altera el contenido en Cl⁻. Por su parte, la relación Sr²⁺/ Ca²⁺ es igual 0,014 para el agua marina y 10⁻³ para las calizas (Custodio y Llamas 1976).

2.6. Procesos que controlan la composición química del agua subterránea

A medida que las aguas subterráneas percolan en el subsuelo, ocurren una serie de reacciones que controlan su composición química. En ese sentido, pueden señalarse tres (3) tipos de procesos, a saber: 1) físicos, asociados con el proceso de transporte de las masas de agua, entre los que se encuentran la advección, suspensión, dispersión y difusión; 2) procesos químicos, que involucran las reacciones ácido-base y óxido-reducción, disolución y precipitación, acomplejamiento, adsorción y absorción, reacciones de hidrólisis y reacciones isotópicas entre otras; y 3) biológicos, referidas a las reacciones que involucran algunos microorganismos, particularmente sulfato reductoras (Domenico y Schwartz, 1990). Dentro de los procesos químicos destacan:

Reacciones ácido-base: estas son importantes en el agua subterránea debido a su influencia sobre el pH. Este parámetro es definido como el valor negativo del logaritmo en base 10 de la actividad del ión hidrógeno (pH= -log[H⁺]) y describe si una solución es ácida, neutra o básica (Domenico y Schwartz, 1990).

Reacciones de óxido-reducción: en estas reacciones intervienen aquellas sustancias que cambian o pueden cambiar su estado de oxidación, oxidándose o reduciéndose. Tales sistemas llamados redox, están regidos por las condiciones de pH, presión y temperatura. En aguas subterráneas, los posibles agentes oxidantes presentes son el O_2 tomado del aire, Fe³⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ y Fe(OH)₃, entre otros. Los posibles agentes reductores son la materia orgánica, Fe²⁺, S²⁻, NH₄⁺ y Fe(OH)₂.

Los fenómenos de oxidación-reducción pueden ser especialmente efectivos en la solubilización de algunas sustancias al producirse cambios de oxidación o por el contrario puede frenar su solubilización (Custodio y Llamas, 1976).

Intercambio catiónico: el intercambio iónico es un fenómeno que afecta a los cationes Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺, así como al H⁺, Li⁺ y Sr²⁺; mientras que, los iones K⁺ y NH₄⁺ tienden a ser fijados prácticamente de manera irreversible. El proceso de intercambio iónico ocurre en especial en los minerales de arcilla, que poseen una alta capacidad de quimisorción (Custodio y Llamas, 1976).

En general, el intercambio iónico puede modificar las relaciones entre cationes como K^+/Na^+ , Na^+/Ca^{2+} y Na^+/Mg^{2+} , entre otros. Esto hace que relaciones como la del índice de desequilibrio entre cloruros y alcalinos, permita determinar el comportamiento del agua. Dicha relación es definida de la siguiente manera:

$$Icb = r Cl^{-} - r (Na^{+} + K^{+})$$
 (1)
r Cl⁻

donde Icb es el índice de cambio de bases ó índice de desequilibrio entre cloruros y alcalinos. De la ecuación puede derivarse que existirá un proceso de intercambio iónico de cationes divalentes por monovalentes, si esta relación disminuye; mientras que en caso de que aumente, ocurrirá lo contrario (Custodio y Llamas, 1976).

Proceso de concentración y precipitación de sales minerales: el incremento del tiempo de contacto del agua con el sustrato geológico, hace que los procesos de disolución de sales sean cada vez más importantes, hasta alcanzar los respectivos productos de solubilidad (Custodio y Llamas, 1976).

La velocidad de disolución aumenta si la cantidad de poros presentes en la roca es elevada, por ello las rocas permeables por porosidad aportan más sales que las permeables por fisuración.

La concentración por evaporación es un fenómeno que ocurre en acuíferos muy superficiales sobre los cuales actúa directamente la evapotranspiración o en ciertos acuíferos profundos con aporte de gases calientes de emanaciones volcánicas.

Es probable que los procesos de concentración, conlleven a la precipitación de sales conforme sean alcanzados los productos de solubilidad de las mismas (Custodio y Llamas, 1976). Por lo general, la sal que precipita primero es la de carbonato de calcio (CaCO₃) y con más dificultad el sulfato de calcio (CaSO₄). También es común la precipitación por mezclas de aguas composicionalmente distintas, tal es el caso de la mezcla de un agua clorurada cálcica (Ca²⁺-Cl⁻) con un agua bicarbonatada sódica (Na⁺-HCO₃⁻) ó sulfatada sódica (Na⁺-SO₄²⁻), que puede producir la precipitación de CaCO₃ o de CaSO₄ (Custodio y Llamas, 1976).

2.7. Factores que controlan la composición química del agua subterránea Múltiples factores pueden influir en la composición química de las aguas subterráneas, entre los cuales, pueden ser mencionados: el clima, la topografía y la interacción aguaroca, entre otros.

Clima: es frecuente que durante ciertas épocas del año, en muchas regiones, la evapotranspiración potencial sea mayor que la pluviometría. En esos periodos no ocurre recarga alguna y las sales aportadas por la lluvia son acumuladas en el suelo. En la época húmeda, por el contrario, ocurre la recarga debido a las frecuentes precipitaciones atmosféricas, de manera que las primeras fracciones de infiltración hacia el acuífero son notablemente más salinas que las siguientes, ya que éstas disuelven las sales solubles depositadas en la anterior época de sequía (Custodio y Llamas, 1976).

Topografía o geomorfología del terreno: la topografía de una zona condiciona la circulación del agua subterránea y la distribución de las áreas de recarga y descarga e incluso puede condicionar la cantidad de agua de la recarga profunda (Custodio y Llamas, 1976).

Interacción agua-roca: conforme las aguas subterráneas atraviesan la litología, interaccionan con ésta, llevándose a cabo reacciones de tipo inorgánico que involucran procesos como: disolución, oxidación y precipitación de minerales y reacciones redox,

19

entre otras, así como, de tipo orgánico como la descomposición de residuos orgánicos y acomplejamiento de metales (Custodio y Llamas, 1976).

En todo estudio hidrogeoquímico, existen factores que no pueden obviarse tales como la influencia antrópica, la sobreexplotación de pozos, el tiempo de residencia y la mezcla de aguas, entre otros factores que influyen sobre la composición final de éstas.

2.8. Relaciones entre geomorfología, y composición de las aguas subterráneas

Relaciones litología-composición de las aguas subterráneas: las mejores relaciones son obtenidas cuando el agua subterránea se ha infiltrado a través de un suelo bien desarrollado sobre el mismo material que forma el acuífero.

En ese sentido, las aguas asociadas con terrenos kársticos son bicarbonatadas cálcicas (Ca²⁺-HCO₃⁻) o cálcicas magnésicas (Ca²⁺-Mg²⁺-HCO₃⁻); las de terrenos con yeso son sulfatadas cálcicas (Ca²⁺-SO₄²⁻); las de terrenos formados por granito o granito alterado son bicarbonatadas sódicas y cálcicas (Na⁺- HCO₃⁻ y Ca²⁺-HCO₃⁻), con índice de cambio de bases (icb) negativo. Por su parte las de terrenos sedimentarios de origen marino algo arcillosos son cloruradas sódicas (Na⁺-Cl⁻), con escaso Ca²⁺ y Mg²⁺ e icb muy negativo; mientras que las de terrenos sedimentarios de origen continental algo arcillosos, son bicarbonatadas cálcicas (Ca²⁺-HCO₃⁻) (Custodio y Llamas, 1976).

Relaciones geología-geomorfología-composición de las aguas subterráneas. Tiempo de permanencia: la geología y geomorfología de una zona condicionan la circulación del agua subterránea y la distribución de las áreas de recarga y descarga, e incluso el relieve puede condicionar de forma importante la pluviometría y cantidad de agua de recarga profunda; todo ello conduce a la creación de sistemas de flujo locales y regionales, con líneas de corriente que difieren notablemente unas de otras, en cuanto a recorrido y profundidad, y por lo tanto el tiempo de permanencia del agua en el terreno, temperatura y presión. El resultado es la posibilidad de notables variaciones en la hidrogeoquímica del agua, según la zona que se considere (Custodio y Llamas, 1976).

Variaciones laterales y verticales de la composición química del agua: en un acuífero se pueden presentar, en ocasiones, importantes variaciones en la composición química del agua subterránea. Las variaciones laterales son generalmente debidas a cambios en las condiciones de recarga, a la explotación y a diferencias en la constitución geológica, a mezclas de aguas de distintos orígenes y también a variaciones en el tiempo de permanencia en el terreno, por diferencias en la permeabilidad del medio (Custodio y Llamas, 1976).

Por otro lado, las variaciones verticales (estratificación del agua), pueden tener los mismos orígenes, pero las causas más frecuentes son las variaciones verticales de permeabilidad, asociadas a factores de estratificación geológica, disminución de la permeabilidad en profundidad y paso de una formación, entre otros; así como al creciente tiempo de permanencia del agua en el terreno al aumentar la profundidad, que va acompañado de un aumento en la presión y temperatura ambiente, todo lo cual favorece una mayor mineralización (Custodio y Llamas, 1976).

3. ANTECEDENTES

El agua es uno de los recursos naturales más preciados del planeta, debido a la importancia que esta posee para los seres humanos. Como consecuencia de ello, en virtud de propiciar la conservación del recurso agua, tanto superficial como subterránea, en la literatura aparecen reportados estudios que han permitido obtener información acerca del origen de su composición, así como de los procesos y factores que la controlan y de las características del ambiente que las circunda.

En lo que respecta a los trabajos referidos a las facies hidrogeoquímicas de las aguas subterráneas, existe un importante número de estudios tanto en el ámbito internacional como nacional; sin embargo, en el país no existen reportadas investigaciones que se hayan planteado el objetivo de identificar las facies hidrogeoquímicas de las aguas subterráneas del sector oeste de la sub-cuenca del río Zuata del área Junín, Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela. En ese sentido, ha sido reportado un elevado número de estudios que si bien no pertenecen a la zona a ser estudiada, sus objetivos y alcances son de interés para el planteamiento y posterior interpretación de sus resultados hidrogeoquímicos. En este orden de ideas, seguidamente, son citados algunos trabajos de interés en esta área del conocimiento.

Gascoyne (2004) estudiaron las aguas subterráneas asociadas a un batolito granítico en el escudo Canadiense, analizando iones mayoritarios y minoritarios, metales trazas e isótopos radiactivos y estables. Gascoyne (2004) determinó que las aguas de pozos mas profundos son más alcalinas y son del tipo Na⁺-Ca²⁺-HCO₃⁻; mientras que, para las aguas aún más profundas, determinó la presencia de aguas del tipo Na⁺-Ca²⁺-Cl⁻-SO₄², con un incremento de la salinidad.

Guo y Wang (2004) realizaron un estudio sobre la evolución geoquímica de las aguas subterráneas en sedimentos Cuaternarios en Datong, China. Los resultados obtenidos permitieron establecer zonas hidrogeoquímicas de acuerdo al tipo de intervención, industrial o agrícola. Para su estudio, utilizaron los índices de saturación y diagramas de actividades de la albita, gibsita, caolinita y esmectita. Concluyeron que existen tres zonas hidrogeoquímicas: una "zona de recarga " controlada por procesos de hidrólisis de rocas, principalmente basaltos; una "zona impactada industrialmente" ubicada en un área altamente urbanizada, donde el tipo de agua cambia de SO_4^{2-} a SO_4^{2-} - HCO_3^{-} , con concentraciones de NO_3^{-} mayores a 55 mg/L y de sólidos disueltos totales que exceden los 700 mg/L; y una "zona impactada por la agricultura", la cual presenta valores de NO_3^{-} superiores a 461,5 mg/L. Asimismo, observaron una correlación lineal entre el Ni y Co, lo que es un indicador de contaminación sobre las aguas subterráneas por explotación de los carbones. Guo y Wang (2004) señalan que el intercambio iónico y la contaminación son responsables del aumento en la concentración de Na⁺ de 34,8 a 97,6 mg/L, desde la zona de recarga hasta la zona impactada industrialmente.

Por su parte, **Rajmohan y Elango (2004)** realizaron un estudio hidrogeoquímico en la zona Palar y Cheyyar en el Sur de la India, con el objetivo de identificar los procesos geoquímicos que controlan la composición de las aguas subterráneas. En este estudio, los autores determinaron que la composición de las aguas subterráneas está fuertemente influenciada por la interacción agua-roca, disolución y depositación de minerales carbonáticos y silicatados, intercambio iónico y las interacciones con aguas superficiales. Estos autores, al realizar el análisis de las relaciones iónicas, encontraron que durante las épocas de lluvia, período en el cual predomina la recarga y el ascenso del nivel freático, ocurre un proceso de intercambio iónico inverso, donde el Na⁺ y el K⁺ en las aguas subterráneas es intercambiado con el Mg²⁺ o el Ca²⁺ sorbido por el material del acuífero; contrariamente, en las épocas de sequía con bajo nivel freático, el proceso dominante es el intercambio iónico directo, en el cual el Ca²⁺ o el Mg²⁺ en las aguas subterráneas es reemplazado por el Na⁺ o el K⁺ en el material del acuífero.

Zhu et al. (2006) analizaron la evolución de las aguas subterráneas en la Cuenca Minquin, al NO de China, mediante estudios isotópicos e hidrogeoquímicos. Entre los hallazgos más importantes de esta investigación están que la concentración de los iones mayoritarios aumenta gradualmente a lo largo de la dirección de flujo; igualmente señalan que la concentración de Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ y HCO₃⁻ está controlada por la

disolución de yeso, dolomita y calcita, pero otros procesos como intercambio catiónico de Na⁺ por Ca²⁺ y Mg²⁺ y precipitación de calcita, también contribuyen a la composición del agua. Determinaron también que el Na⁺ y el Cl⁻ muestran una buena correlación, lo que les permitió sugerir que la evaporación y la disolución de halita, podrían estar controlando la composición de esta agua; sin embargo, las altas concentraciones de Na⁺ y SO₄²⁻ en relación al Ca²⁺ y Cl⁻ indican la disolución de las llamadas sales Glauber (Na₂SO₄); adicionalmente, obtuvieron una buena linealidad en cuanto a δ^{18} O y δ^{2} H, similar a la línea de agua meteórica mundial con una ecuación de δ^{2} H = 7,49 δ^{18} O +5,11, indicando que las aguas estudiadas son de origen meteórico.

En el ámbito nacional. Crespo (2000)Rivera (2001) estudiaron V hidrogeoquímicamente las aguas subterráneas de la Cuenca del Lago de Valencia, caracterizando las mismas en base a las especies químicas mayoritarias y traza, con el propósito de establecer los factores que controlan la composición de dichas aguas. En general, encontraron que los procesos predominantes están asociados a la interacción agua-roca y disolución de minerales como la calcita; mientras que, los factores están referidos a la actividad antrópica debido a la alta industrialización de la zona y a la posible mezcla con aguas del lago. Algunos de estos estudios fueron orientados hacia la propuesta de métodos de remediación catalítica para especies contaminantes, como NO_3^{-} .

Flores (2006) realizó un estudio geoquímico de los acuíferos medio y profundo de la Formación Las Piedras en la región de Jusepín – El Furrial en el Estado Monagas. Este autor determinó dos tipos de aguas distinguibles: bicarbonatadas sódicas (Na⁺-HCO₃⁻) para las arenas del acuífero medio y las arenas del acuífero profundo, y cloruradas sódicas (Na⁺-Cl⁻), presentes sólo en la arena basal del acuífero profundo. También determinó que el origen de estas aguas es meteórico, donde los procesos asociados a la evolución geoquímica de las mismas son: disolución de silicatos acompañado por precipitación de carbonatos, procesos de intercambio catiónico, generación de CO₂ "in situ" y mezclas con aguas de tipo clorurada sódicas (Na⁺-Cl⁻).
Por otro lado, Michel (2006) estudió hidrogeoquimicamente 21 pozos y 2 manantiales localizados en las áreas altas, intermedias y bajas de la cuenca La Fuente- Paraguachí, en el sector nororiental de la Isla de Margarita, con el fin de establecer la evolución geoquímica de las aguas subterráneas en dicha cuenca. La caracterización fue realizada mediante la respectiva toma de muestras y la medición de los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad, Eh, y alcalinidad. Posteriormente, fueron determinadas las especies mayoritarias Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO⁻₃ y sílice disuelta (SiO₂). Los resultados obtenidos le permitieron establecer tres tipos de aguas en la cuenca: bicarbonatadas magnésicas (Mg²⁺ - HCO⁻₃), en las áreas de recarga; cloruradas magnésicas (Mg²⁺- Cl⁻) y cloruradas sódicas (Na⁺ - Cl⁻), en las áreas de descarga. Michel (2006) estableció que la existencia de los dos grupos de aguas, es debida al proceso de evolución hidrogeoquímica, el cual está caracterizado por un patrón de enriquecimiento en Na⁺ y Cl⁻, a medida que el sistema cambia espacialmente hacia zonas más alejadas de las áreas de recarga. Este proceso parece obedecer a la disolución de sales, así como a probablemente, las mezclas de aguas antiguas y al intercambio iónico.

Por su parte, **Gamboa (2007)** realizó un estudio hidrogeoquímico en el sector La Cabrera, carretera vieja Ocumare-Charallave, Edo. Miranda. En dicha cuenca afloran principalmente 2 formaciones sedimentarias, la Formación Siquire de origen lacustre y suprayacente aparece la Formación Tuy de origen fluvio-lacustre. Con el estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas realizado y su relación con la información geofísica adquirida y recopilada en el sector La Cabrera, Gamboa (2007) determinó que los principales procesos que están controlando la composición química de las aguas subterráneas son la disolución y precipitación de minerales carbonatados como la calcita y dolomita, así como la hidrólisis de sales evaporíticas como yeso y halita. Adicionalmente, el proceso de intercambio catiónico parece estar operando en las aguas estudiadas.

Urrutia (2009) realizó un estudio hidrogeoquímico en el sector este de la sub-cuenca del río Zuata, del Área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela, con el fin de identificar él o los tipos de aguas presentes y determinar cuales son los procesos y factores que pueden estar controlando la composición química de las aguas subterráneas en dicha cuenca. En el sector afloran principalmente 3 formaciones sedimentarias, la Formación Mesa de origen fluvio-deltáica, La Pica y Quebradón. La caracterización fue realizada mediante la respectiva toma de muestras y la medición de los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad, Eh y alcalinidad. Posteriormente, fueron determinadas las especies mayoritarias Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO⁻₃ y sílice disuelta (SiO₂). Los resultados obtenidos le permitieron establecer tres tipos de aguas en la cuenca: bicarbonatadas sódicas (Na⁺ - HCO⁻₃); bicarbonatadas calcicas (Ca²⁺- HCO₃) y sulfatadas calcicas (Ca²⁺ - SO₄²⁻). Urrutia (2009) determinó que los principales procesos que están controlando la composición química de las aguas subterráneas son la precipitación y disolución de sales evaporíticas. Adicionalmente, el proceso de intercambio iónico parece estar operando en las aguas estudiadas.

4. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

La descripción del área de estudio desarrollada a continuación, está basada en su ubicación geográfica y la geología de la zona.

Ubicación geográfica

La zona de estudio corresponde al sector oeste de la sub-cuenca del río Zuata del área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, ubicada entre la región sur-oeste del estado Anzoátegui y la región sur-este del estado Guárico (Figura 4), comprendida entre las coordenadas 64°34'15" y 63°54'13" longitud oeste y 8°41'58" y 8°03'00" de latitud norte.



Figura 4: Ubicación del área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, Estado Anzoátegui.

Geología

A continuación son descritos los aspectos geológicos más resaltantes de la zona de estudio, mostrando la ubicación, litología e implicaciones estructurales de cada una de las formaciones y grupos involucrados. La información presentada fue extraída de González de Juana et al. (1980) y del CECPV (2009).

La Cuenca Oriental de Venezuela es una depresión estructural que abarca los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro, con una extensión que involucra la Plataforma Deltana y el Golfo de Paria. Esta cuenca ha sido subdividida en tres subcuencas: Guárico al oeste, que comprende el estado Guárico y parte del estado Anzoátegui; Maturín al este, correspondiente a los estados Monagas y Anzoátegui, y Paria al noreste, que abarca el Golfo de Paria y parte del estado Sucre. La Figura 5 muestra las provincias sedimentarias de Venezuela, donde es reflejada la ubicación geográfica de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela.



Figura 5: Provincias Sedimentarias de Venezuela (CECPV, 2009)

La secuencia sedimentaria que describe el subsuelo de la Faja Petrolífera del Orinoco es mostrada en la figura 6. Nótese que la misma se caracteriza por presentar unidades litológicas que van desde el Mesozoico hasta el Cuaternario, representadas por las formaciones Querecual, San Antonio, San Juan, Vidoño, Caratas, Naricual, Carapita, La Pica, Las Piedras y La Mesa.

Formación La Pascua

Esta formación tiene su área tipo en el grupo de campos petrolíferos de Las Mercedes, en Guárico Central. Está caracterizada por poseer más de un 50% de areniscas intercaladas con lutitas oscuras y unas pocas capas ligníticas. González de Juana et al. (1980) en el área mayor de Las Mercedes, dividieron informalmente la Formación La Pascua en ocho areniscas principales, nombradas en orden descendente como A, B, BB, C, D, E, F y G. Estas arenas son de color gris a gris marrón, con granos de finos a muy gruesos, de escogimiento pobre a bueno, cemento calcáreo o silíceo e intervalos de caolín. También es reportada la presencia de lignito en los cuatro intervalos superiores (A a C), asociado a la arena basal. Las lutitas son de color negro a gris negro, de aspecto masivo, finamente laminadas, calcáreas a no calcáreas, con ocasionales granos de pirita y capas delgadas de lignito (González de Juana et al., 1980).

La Formación La Pascua es un cuerpo lenticular que aumenta de espesor hacia el noroeste, esencialmente lutítico en Guárico norcentral, pudiéndose confundir con la unidad suprayacente correspondiente a la Formación Roblecito. Las lutitas contienen impresiones de plantas, foraminíferos y moluscos, asociadas a ambientes marino salobres. La transgresión de La Pascua se desarrolló a final del Eoceno o comienzo del Oligoceno. La base de esta formación es una discordancia regional sobre el Grupo Temblador del Cretácico y el contacto superior es concordante y transicional con las lutitas de la Formación Roblecito.

Formación Roblecito

La región tipo de la Formación Roblecito fue definida en los campos de las Mercedes, como un cuerpo esencialmente de lutitas. Esta formación es la continuación de la depositación iniciada por la Formación La Pascua. El subsuelo de la Formación Roblecito está compuesto principalmente de lutitas marinas de color gris oscuro a negro, aunque también son observadas intercalaciones de areniscas cerca de la base y del tope de la unidad. Esta formación consiste de 95% de lutitas grises, físiles, débilmente laminadas y moderadamente endurecidas, interestratificadas con algunas areniscas. Localmente, las lutitas meteorizan a un color chocolate característico.



Figura 6: Tabla de correlación de la cuenca Oriental de Venezuela (CECPV, 2009)

Las lutitas de la Formación Roblecito forman una cuña sedimentaria que aumenta de espesor hacia el norte-noroeste, cuyo valor se encuentra entre 1000 y 2500 m en el

área tectonizada del Frente de Montañas de Guárico. Además, contienen foraminíferos de ambientes marino somero con abundantes formas calcáreas y arenáceas, asociadas a edades que abarcan desde el Eoceno superior al Oligoceno – Mioceno. Esta formación está en contacto transicional diacrónico con las areniscas transgresivas infrayacentes de la Formación La Pascua y las areniscas regresivas suprayacentes de la Formación Chaguaramas.

Formación Chaguaramas

La Formación Chaguaramas es una unidad arenosa comprendida entre dos unidades lutíticas: la Formación Roblecito, infrayacente y la Formación Freites, suprayacente. La región tipo está en las cercanías del pueblo de Chaguaramas, Edo. Guárico, pero no ha sido especificada ninguna sección tipo.

La Formación Chaguaramas está constituida por una alternancia irregular de arenas, lutitas y lignitos con arcillas y conglomerados de guijarros arcillosos. La evolución vertical de esta unidad, representa una megasecuencia regresiva divida en tres intervalos informales; a saber: intervalo A, que presenta una sección lutítica, con intercalaciones de cuerpos arenosos con alternancia de lignitos y capas carbonosas en el tope del intervalo; intervalo B, caracterizado por una sección predominantemente lutítica, con desarrollo menor de areniscas, que corresponden a una sedimentación costera a continental, con muy poco aporte detrítico, donde son desarrolladas barras costeras y ocasionalmente canales fluviales; y un intervalo C, caracterizado por una sección predominantemente lutítica con intercalaciones arenosas y abundantes capas ligníticas o carbonosas. La sección inferior de este intervalo está compuesta por barras de progradación costera, desarrolladas en un ambiente litoral o de plataforma interna. La sección media y superior marca un desarrollo de facies aluviales.

Formación Quebradón

La Formación Quebradón fue definida como una sección predominantemente lutítica, suprayacente a las areniscas limpias de la Formación Naricual e infrayacente a los

conglomerados ferruginosos y arcillitas abigarradas de la Formación Quiamare. Las lutitas de esta formación están mal estratificadas, poco consolidadas y fácilmente erosionables, son de color azul-grisáceo, marrón rojizo y gris oscuro a negro. Las mismas presentan intercalaciones carbonosas en asociación con cristales de yeso y jarosita. Con ellas están estratificadas areniscas de color marrón claro, grano fino a grueso, con estratificación cruzada y rizaduras. Las capas individuales varían de espesor entre 20 y 10 cm. En la parte media de la sección son observadas algunas capas gruesas de conglomerados.

La Formación Quebradón aflora a lo largo del borde norte de la cuenca de Guárico, desde las cercanías de El Pao en el estado Cojedes en el oeste, hasta las cercanías de Píritu en el Estado Anzoátegui, en el este. En la parte basal de la unidad, está presente un grueso desarrollo de areniscas conocido como Miembro Galera.

Geología Local

La Formación Mesa, Formación Las Piedras, Formación La Pica y los depósitos aluvionales del Cuaternario, son las formaciones de interés en la zona de estudio, puesto que constituyen el cuerpo de roca o las unidades acuíferas, por donde posiblemente drenan las aguas subterráneas.

Formación Mesa

En la Formación Mesa predominan las extensas mesas fisiográficamente características hacia el este de la Cuenca de la Venezuela oriental. Ésta se extiende sobre los llanos orientales de los Estados Guárico, Anzoátegui y Monagas.

Hacia los límites norte y sur de la Mesa de Guanipa, la Formación Mesa está conformada por arenas de grano grueso y gravas con mucho cemento ferruginoso, que presentan frecuentemente alto grado de cementación y endurecimiento, dando lugar a conglomerados muy duros de color rojo oscuro, casi negro. Al noroeste de Santa Rosa existe una capa lenticular de conglomerado, de más de 25 m de espesor, con delgadas

intercalaciones de arenas. En Santa Bárbara de Maturín, la parte superior (76 m), consiste en gravas con intercalaciones de arenas y arcilla roja y amarillo intenso, la parte inferior (60 m) formada por clásticos finos, arenas gris y blanco intercaladas con arenas arcillosas. Al suroeste, la mencionada formación está compuesta por arcillas moteadas y abigarradas, con nódulos sin arena.

En los llanos centro-orientales, la Formación Mesa está constituida por arenas no compactadas. Los sedimentos de esta Formación gradan de norte a sur, de más gruesos a más finos al alejarse de las cadenas montañosas del norte. Desde la parte central de Monagas al macizo de Guyana, gradan de más finos a más gruesos. En Mesa han sido encontrados algunos fósiles de agua dulce, que la relaciona a una edad Pleistocena a causa de su posición discordante sobre la Formación Las Piedras del Plioceno. Esta formación es producto de una sedimentación fluvio-deltáica y paludal, resultado de un extenso sistema deltáico que avanzaba hacia el noreste en la misma forma que avanza hoy el Delta del Río Orinoco. Este sistema deltáico recibía aportes laterales de abanicos aluviales con clástos gruesos desde la Cordillera de la Costa y la Serranía del Interior Oriental al norte, así como arenas desde el Escudo de Guayana al sur, con zonas pantanosas hacia el centro.

Formación Las Piedras

La Formación Las Piedras consiste de areniscas micáceas, friables, de grano fino y colores gris claro, interlaminada con lutitas gris, arcilitas sideríticas, grises, lutitas ligníticas y lignitos. También están presentes algunas calizas.

El Miembro Basal Prespuntal, en su localidad tipo, ubicado entre los km 67 y 70 de la carretera de Puerto La Cruz a San Tomé, entre San Mateo y Cantaura, contiene en su parte inferior areniscas conglomeráticas que pasan hacia arriba a areniscas laminadas, ferruginosas con limolitas y arcillas pardo-roiizas moteadas. En la parte superior predominan arcillas pardo-rojizas yesíferas, con ocasionales capas de arenisca en capas delgadas. El Miembro Caicaito, localizado entre los km 73 y 79 de la misma vía,

consiste principalmente en arcilitas y limolitas, con intercalaciones de areniscas laminares localmente duras y calcáreas.

En cuanto al espesor, en la sección tipo la Formación Las Piedras tiene 1005 m de espesor, que aumenta hacia el eje de la cuenca de Maturín, hasta un máximo probable de 1370 m. Hacia los flancos de la cuenca, el espesor disminuye aproximadamente a la mitad.

La Formación Las Piedras aflora en la porción septentrional de los estados Anzoátegui y Monagas. En el subsuelo se extiende al este hasta Pedernales, Territorio Delta Amacuro y golfo de Paria. Hacia el sur, llega a las cercanías del río Orinoco en la Faja Petrolífera.

En la parte norte de la cuenca de Maturín, la Formación Las Piedras es concordante sobre la Formación La Pica. En el borde norte de la cuenca, la formación traslapa los límites de La Pica y yace con fuerte discordancia angular sobre unidades del Mioceno al Cretácico. En el flanco sur de la cuenca, yace concordantemente sobre la Formación Freites; mientras que, en el área mayor de Oficina, el contacto ha sido establecido en la base de la Arena Tau, nombre aplicado localmente a la arena basal de la formación. En general, se emplea el criterio de fijar el contacto donde aparezcan las primeras capas de ambiente marino de la Formación Freites. En el extremo sur de la cuenca, ya cerca del río Orinoco, esta formación yace posiblemente sobre el basamento ígneo metamórfico, al desaparecer la Formación Freites por acuñamiento.

En el lineamiento de los campos petroleros de Tacat-Santa Bárbara-Jusepín, Las Piedras aparenta descansar concordantemente sobre la Formación La Pica, y discordantemente sobre Morichito y Carapita al norte del acuñamiento La Pica.

Formación La Pica

La Formación La Pica consiste en lutitas grises, limolitas, con desarrollos importantes de areniscas arcillosas de grano fino. En el área mayor de Santa Bárbara, la zona basal "F" es una cuña de lutitas grises, con algunas arenas y limolitas. La zona "E" está

constituida por arenas friables de grano fino, que forman numerosos lentes separados por intervalos lutíticos. La zona "D" es también lutítica, con muy pocas arenas, mientras que la "C", presenta un desarrollo de areniscas similar al de la zona "E". La zona "B" es un intervalo lutitico, y la zona superior "A", consiste en limolitas, lutitas limosas y areniscas laminadas, de grano fino. En Pedernales, el Miembro Amacuro está formado por lutitas y arcillas, micáceas y carbonáceas, con intercalaciones de limos y arenas limosas. El Miembro Pedernales está formado por areniscas de grano medio, con intercalaciones de lutita. El Miembro Cotorra está constituido por areniscas de grano fino, areniscas limosas y limolitas estratificadas con arcillas y lutitas.

El espesor de la Formación La Pica es variable, debido a las condiciones bajo las cuales se depositó. En la sección tipo alcanza los 2.757 pies (840 m). Es muy posible que los espesores mayores en el centro de la cuenca lleguen a más de 13000 pies (3960 m). En el flanco norte de la cuenca, a lo largo del límite septentrional de los campos de Santa Bárbara y Jusepín, la formación se acuña estratigráficamente hasta desaparecer. Al sur, el espesor disminuye gradualmente al interdigitarse con la parte superior de la Formación Freites.

La Formación La Pica se extiende desde el área mayor de Santa Bárbara, al norte del estado Monagas hacia el este, pasando por el campo de Pedernales, hasta el Campo Posa, en la parte sur central del golfo de Paria. Hacia el Sur, la formación llega hasta la porción norte de los campos del sur de Monagas. Esta formación no existe en la superficie, excepto por pequeños afloramientos expuestos en las islas Pedernales y Plata en la punta norte del delta Amacuro.

La Formación La Pica yace discordantemente sobre la Formación Carapita. Hacia el centro de la cuenca, esta relación se hace concordante y lateralmente equivalente. Al sur, la formación pasa transicionalmente a la Formación Freites. En el tope, La Pica yace por debajo de la Formación Las Piedras, siendo el contacto concordante o discordante según las áreas.

5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante el estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas del área Junín, geográficamente ubicada en la Faja Petrolífera del Orinoco, se espera identificar cual o cuales son las facies hidrogeoquímicas presentes, con el propósito de identificar los procesos geoquímicos que las controlan.

La industria petrolera ha sido de gran beneficio tanto para la economía nacional como para los habitantes de la zona, debido al aumento local de fuentes de empleo. Sin embargo, el desarrollo petrolero puede estar produciendo marcados efectos negativos al ambiente, no sólo a través de las actividades que ésta involucra, sino además al crecimiento demográfico asociado con las áreas involucradas en la exploración y explotación de hidrocarburos. En ese sentido, es probable que las aguas subterráneas de la zona a ser estudiada, estén afectadas por las actividades petroleras y urbanas realizadas en la región. No obstante, es bueno resaltar que en esta zona también se realizan labores inherentes a la agricultura y a la ganadería.

Estas actividades podrían incidir sobre la reserva hídrica, conllevando al deterioro en la calidad química de sus aguas. Lo expuesto anteriormente conlleva a plantear algunas interrogantes que tienen que ver con identificar las facies hidrogeoquímicas asociadas a las aguas subterráneas presentes en el sector oeste de la sub-cuenca del río Zuata, en el Área Junín, con identificar cuáles procesos geoquímicos que pueden estar influyendo en la composición de las aguas subterráneas; así como en conocer los factores pueden incidir en la presencia de las facies hidrogeoquímicas identificadas.

Esta información puede ser de utilidad para la toma de decisiones referidas al uso y conservación de este recurso; asimismo, puede ser usada como base para el seguimiento y monitoreo de las variables ambientales y sociales, ya que permite obtener información básica necesaria a partir de la cual se podrían prevenir cambios o modificaciones que causarían daños a nivel del agua subterránea a lo largo del sector oeste de la sub-cuenca del río Zuata, área Junín.

Debido a lo anteriormente señalado, en el presente trabajo se plantea el siguiente objetivo general:

 Identificar las facies hidrogeoquímicas de las aguas subterráneas del sector oeste de la sub-cuenca del río Zuata, del área Junín, Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela.

Para alcanzar este objetivo, son planteados los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar las aguas subterráneas, a partir de los parámetros fisicoquímicos pH, Eh y conductividad, así como a través de la determinación de la concentración de las especies químicas mayoritarias Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ y SiO₂ (sílice disuelta).

- Visualizar la distribución espacial de los parámetros medidos y de las especies determinadas.
- Identificar la o las facies hidrogeoquímicas presentes y su distribución espacial.
- Determinar los posibles procesos geoquímicos que influyen sobre la composición química de las aguas subterráneas del acuífero.

6. METODOLOGÍA DE TRABAJO

La metodología seguida en este estudio fue desarrollada en tres etapas: a) pre-campo, b) campo y c) laboratorio. La Figura 7 resume la metodología propuesta en el presente trabajo.

6.1. Etapa de pre-campo:

Esta etapa fue realizada entre el Instituto de Ciencias de la Tierra y el Instituto de Zoología Tropical a través del proyecto "Evaluación sistemática de las condiciones socio-ambientales en el área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco", la cual se llevó a cabo en el mes de julio del año 2007.

Durante esta etapa fue realizada una revisión bibliográfica que incluyó los antecedentes, las metodologías aplicadas en estudios similares, así como la elaboración del marco conceptual. Fue elaborado un plan de muestreo que involucró la ubicación de los pozos de bombeo existentes en la zona de estudio, a través de la comunicación directa con la industria que opera en la zona (PDVSA). Esto permitió determinar el número de pozos a ser considerados, el cual fue de 25 muestras de aguas subterráneas; además de 15 muestras de aguas superficiales captadas en la zona de estudio.

En esta etapa se planteó además, la preparación previa del material a llevar a campo, constituido por los envases de polietileno de 500 mL de capacidad que fueron lavados con HNO₃ al 10% v/v; estos posteriormente fueron curados con abundante agua destilada y agua desionizada, atendiendo a la normativa recomendada por APHA (1995), para la preservación de muestras de aguas y determinación de cationes; mientras que, las botellas de 500 mL de capacidad, donde fueron captadas las muestras para la determinación de aniones, sólo fueron lavadas con abundante agua destilada y seguidamente con agua deionizada. Asimismo, se calibraron los equipos necesarios para realizar las medidas "in situ" de los parámetros pH, Eh y conductividad (Apéndice A, Tabla 2).

6.2. Etapa de campo:

Esta etapa involucró el proceso de captación de muestras de aguas subterráneas en los envases de polietileno previamente tratados en el laboratorio. Simultáneamente fueron medidos los parámetros fisicoquímicos Eh, pH y conductividad. Es importante resaltar que dichos parámetros fueron medidos en campo, pues pequeños cambios en las condiciones ambientales, pueden producir importantes variaciones de sus valores (Custodio y Llamas 1976).

Para la determinación de los cationes mayoritarios, fueron tomadas muestras de agua en envases de 500 mL por cada pozo. Estas muestras fueron filtradas a través de membranas de filtro con tamaño nominal de poro de 0,45 µm, para eliminar los sólidos suspendidos. Posteriormente, fueron lavados los envases de polietileno con el agua filtrada de los pozos, se preservaron las muestras con 2 mL de HNO₃ bidestilado, a fin de garantizar una acidez menor a dos (2) unidades de pH, lo cual permitió prevenir la precipitación o sorción de las especies de interés en las paredes de los recipientes (Gascoyne, 2004).

Para la determinación de aniones y alcalinidad, las muestras fueron envasadas en envases de 500 mL previamente lavados con el agua de interés por cada pozo; seguidamente, fueron preservadas a una temperatura no mayor a 5 $^{\circ}$ para evitar la formación de NO₃⁻ biológico y la pérdida de CO₂ (APHA, 1995).

6.3. Etapa de laboratorio

Esta etapa comprendió la determinación de sílice disuelta (SiO₂), y de las especies mayoritarias y minoritarias. Para ello fueron aplicadas las metodologías y técnicas señaladas a continuación:

Determinación de los cationes Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺: para la determinación de Na⁺ y K⁺ fue utilizada la técnica espectroscopía de emisión atómica en llama; las determinaciones se realizaron mediante un equipo marca Perkin-Elmer, modelo 200 mientras que, para el Ca²⁺ y el Mg²⁺ se usó la técnica de espectroscopia de Emisión

Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado, las determinaciones se realizaron mediante un equipo marca Horiba-Jobin Yvon, Modelo Ultima 2. Para conocer las concentraciones de estas especies, fueron preparados patrones de diversas concentraciones para la construcción de curvas de calibración, que permitiesen encontrar el valor de concentración desconocido. También se utilizó como muestra patrón el agua Evian y el blanco utilizado fue agua deionizada. Las muestras analizadas fueron diluidas químicamente para garantizar que cayeran dentro de la curva de calibración. El Apéndice C muestra las curvas de calibración obtenidas mediante este método, y el Apéndice A exhibe las concentraciones determinadas para las muestras tanto de cationes, como aniones y sílice disuelta (SiO₂) (Tabla 3).

Determinación de los aniones CI⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻: los aniones fueron determinados luego de la captación de las muestras en el año 2007, mediante la técnica de cromatografía iónica, utilizando un cromatógrafo iónico marca DIONEX, modelo DX-100. Al igual que para el caso de los cationes, fueron preparados patrones de concentraciones conocidas para la construcción de las curvas de calibración para cada anión. Es importante señalar que este equipo cuenta con la modalidad de poder cambiar su atenuación, por lo que para el caso de 100X; mientras que, para el caso de muestras con concentraciones muy bajas fue necesario utilizar una atenuación de 100X; mientras que, para el caso de x. No obstante, para casos intermedios fueron aplicadas atenuaciones de 10X y 30X. Consecuentemente, se construyeron curvas de calibración para cada anión de acuerdo a la atenuación realizada.

Determinación de sílice disuelta (SiO₂): la determinación de la concentración de sílice disuelta en las muestras se realizó mediante el método de Molibdato azul, utilizando la técnica de espectrofotometría de UV-visible. Para ello, se usó un espectrómetro Spectronic 20 a una longitud de onda de 680 nm. En síntesis, este método consistió en tomar una alícuota de la muestra y agregarle una pequeña cantidad de una solución de molibdato de amonio para la formación del complejo amarillo silicomolibdato. Seguidamente, se añadió una solución de ácido tartárico al 10% para evitar las

interferencias con fósforo, ya que este ácido destruye al ácido molibdofosfórico más no al ácido molibdosilícico. Finalmente, se agregó una solución conformada por sulfito de sodio, bisulfito de sodio y ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico para de esta manera reducir el complejo amarillo (silicomolibdato) al silicomolibdeno azul. Tanto para las muestras como para los patrones preparados, se siguió el procedimiento antes explicado, al igual que para un blanco al que no se le agregó solución de silicio y para la muestra comercializada Evian, considerada como patrón.

Determinación de alcalinidad:

El porcentaje de desbalance de carga oscila entre 12 y 80%. Por lo anterior se hace necesario estimar la contribución del ión bicarbonato. La estimación de la concentración teórica de este ión se calculó considerando su aporte por parte de la alteración de los probables minerales formadores de rocas en esta región de estudio. En ese sentido, fueron consideradas las siguientes reacciones:

Para el calcular el bicarbonato total se hace necesario determinar las concentraciones de las especies iónicas (cationes) que es aportada por la litología, empleando las siguientes ecuaciones:

Ciónica (Agua Subterránea) = Ciónica (Lluvia) + C iónica (Litología)

C iónica (Litología) = Ciónica (Agua Subterránea) - Ciónica (Lluvia)

 $C_{ionica (Lluvia)} = C_{Cl^{-} (Lluvia)}^{*} (x/_{Cl^{-}})_{sm}$

Donde:

- C_{iónica} (Agua Subterránea) = es la concentración en μmol/L de cada especie disuelta (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) en aguas subterráneas.
- Ciónica (Lluvia) = es la concentración de la especie catiónica aportada por la precipitación atmosférica.
- $C_{CI^{-}(Lluvia)} =$ es la concentración de cloruro aportada por la precipitación atmosférica.
- (X/_{Cl⁻}) sm = es la relación de las sales marinas donde x= Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺

Es importante señalar que la C_{Cl^-} (Lluvia) aportada por la precipitación atmosférica es referida al valor reportado por Sanhueza et al. (1991) para el Río Joaquín del Tigre en el Estado Monagas, donde C_{Cl^-} (Lluvia) = 9,90µeq/L. Este valor se utiliza tomando en cuenta la cercanía del río Joaquín del Tigre, con la zona de estudio.

Para la relación (x/_{Cl⁻}) _{sm}, fue utilizada la concentración promedio de Cl⁻ en agua de mar Cl⁻ = 535210 mmol/L.

En la Tabla 2 se muestran los principales aportes de las especies catiónicas a las aguas de la zona oeste de la sub-cuenca del río Zuata.

Muestra	Na* (Uuvia)	Na* (Litología)	K• (Uuvia)	K• (Litología)	Ca²+ (Lluvia)	Ca²+ (Litología)	Mg²• (Lluvia)	Mg²* (Litología)
PM - 011	0,02	1042,08	0,00	7,77	0,01	461,03	0,01	489,08
PM - 019	0,01	425,17	0,00	2,84	0,01	430,43	0,00	178,55
PM - 020	0,02	816,99	0,00	0,76	0,01	487,27	0,00	77,46
PM - 021	0,03	1625,65	0,00	0,42	0,00	54,26	0,00	26,19
PM - 022	0,03	1529,78	0,00	4,14	0,01	553,86	0,00	260,32
PM - 023	0,05	2730,25	0,00	1,19	0,00	114,15	0,00	74,70
PM - 024	0,01	737,79	0,00	2,73	0,01	376,50	0,00	171,49
PM - 027	0,01	741,96	0,00	2,21	0,00	142,72	0,00	41,03
PM - 028	0,00	114,21	0,00	2,65	0,01	378,80	0,00	166,55
PM - 031	0,00	186,74	0,00	0,26	0,00	34,49	0,00	16,48
PM - 034	0,01	729,46	0,00	2,51	0,01	504,10	0,00	158,01
PM - 035	0,03	1571,46	0,00	1,07	0,00	22,46	0,00	67,62
PM - 037	0,01	279,28	0,00	1,62	0,01	479,28	0,00	57,12
PM - 038	0,00	44,60	0,00	0,22	0,00	32,74	0,00	13,66
PM - 040	0,00	59,61	0,00	0,21	0,00	6,29	0,00	13,29
PM - 044	0,00	72,95	0,00	0,12	0,00	48,84	0,00	7,22
PM-046	0,00	137,55	0,00	2,69	0,00	71,36	0,00	47,53
PM-055	0,01	754,47	0,00	1,33	0,00	70,08	0,00	43,62
PM - 001	0,00	220,92	0,00	1,49	0,00	27,82	0,00	11,11
PM - 002	0,00	64,19	0,00	0,22	0,00	5,08	0,00	13,86
PM - 003	0,00	57,11	0,00	0,16	0,00	3,01	0,00	9,78
PM - 004	0,00	52,52	0,00	0,31	0,00	12,88	0,00	19,20
PM - 008	0,00	72,95	0,00	0,22	0,00	50,90	0,00	62,96
PM - 012	0,00	233,43	0,00	2,73	0,02	850,59	0,06	3340,46
PM - 014	0,00	134,64	0,00	0,91	0,00	144,96	0,01	441,54
PM - 025	0,02	1087,93	0,00	2,98	0,00	44,75	0,00	187,17
PM - 030	0,04	1984,12	0,00	1,67	0,00	68,86	0,00	105,48
PM - 032	0,02	967,05	0,00	1,26	0,00	130,99	0,00	79,24
PM - 036	0,00	258,85	0,00	0,12	0,00	16,26	0,00	55,02
PM - 042	0,04	2430,13	0,00	2,75	0,00	110,42	0,00	172,91
PM - 005	0,00	70,86	0,00	0,29	0,00	12,20	0,00	11,11
PM - 007	0,01	529,38	0,00	2,40	0,00	23,70	0,00	11,25
PM - 009	0,00	93,37	0,00	0,41	0,00	96,85	0,00	151,14
PM - 010	0,01	696,11	0,00	2,41	0,00	45,66	0,00	25,40
PM - 018	0,03	1638,15	0,00	2,22	0,00	43,66	0,00	151,37
PM - 026	0,03	1650,66	0,00	3,15	0,00	71,36	0,00	139,92
PM - 029	0,04	1909,09	0,00	0,33	0,00	78,09	0,00	198,32
PM - 039	0,00	152,98	0,00	0,21	0,00	60,64	0,00	171,23
PM - 043	0,00	60,86	0,00	1,79	0,00	26,95	0,00	28,00
PM - 054	0,00	105,46	0,00	0,24	0,00	30,19	0,00	112,34

Tabla 2. Principales aportes de las especies catiónicas a las aguas de la zona oeste dela sub-cuenca del río Zuata (μmol/L)

Una vez estimados estos aportes, la concentración de bicarbonato total viene dada por la expresión siguiente:

HCO₃⁻(Total) = HCO₃⁻(Feldespato-K) + HCO₃⁻(Calcita) + HCO₃⁻(Albita)

Donde: $HCO_3^{-}(Calcita) = 2[Ca^{2+}]_{Litológico}$

Ejemplo para muestra PM-011:

 $HCO_{3}(Total) = (7,77) + 2*(461,03) + (1042,08) = 1971,91 \ \mu mol/L = 120,31 \ mg/L.$



Figura 7: Flujograma de la metodología propuesta.

7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección son presentados y discutidos los resultados obtenidos a partir de los análisis efectuados durante la etapa de laboratorio, de las 25 muestras de aguas subterráneas; además de las 15 muestras de aguas superficiales captadas en la zona de estudio.

Para alcanzar los objetivos propuestos, esta sección es estructurada de la siguiente manera: una primera sección es dedicada a la validación o verificación de la calidad de los resultados generados; una segunda parte que consiste en la caracterización geoquímica, en la cual son expuestas las cajas gráficas y los mapas de distribución espacial de cada una de las variables de estudio, así como también breves nociones explicativas con especial énfasis a las anomalías encontradas en la zona de estudio; seguidamente, son identificadas las facies hidrogeoquímicas presentes, mediante el uso del diagrama de Piper; finalmente, se desarrolló una cuarta sección, dirigida a reconocer los procesos que controlan la composición químicas de las aguas subterráneas, usando algunas relaciones iónicas propuestas en la literatura.

Los valores de pH, potencial redox (Eh), conductividad y temperatura medidos; así como, las concentraciones de las especies mayoritarias Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻ y sílice disuelta (SiO₂), los sólidos disueltos totales (SDT), incluyendo los datos de localidad y coordenadas recopilados en el estudio, están expuestos en la Tabla 3, y Tabla 4, del Apéndice A.

Una vez obtenidos los resultados, los datos son procesados mediante las diversas herramientas geoquímicas que permiten la posterior interpretación de los datos generados. El primer tratamiento consiste en verificar la validez o calidad de los datos obtenidos. Para ello, es aplicado el balance de cargas, así como la relación conductividad de campo frente a conductividad ideal a 25°C.

También es realizado un análisis estadístico no paramétrico, con el fin de visualizar los datos, así como para determinar la tendencia central, que permita hacer una descripción general del sistema.

En este sentido, el uso de cajas gráficas elaboradas con el programa computacional STATISTICA 6.0, permitieron determinar los valores límites, los cuartiles superiores e inferiores y el valor de la mediana, facilitando resaltar de manera inmediata los valores anómalos. Seguidamente, son empleados mapas de distribución espacial para cada una de las variables determinadas, con la finalidad de tener una mejor comprensión del comportamiento del sistema.

Los mapas citados fueron construidos con el software SURFER 8. Otra herramienta utilizada en la caracterización del sistema es el diagrama de Piper, el cual permite conocer las diferentes facies hidrogeoquímicas predominantes en el área de estudio en función de las especies catiónicas y aniónicas mayoritarias. Este fue construido con la ayuda del programa Rockware 2002.

Finalmente, para la interpretación de los datos, son empleadas diversas relaciones interiónicas, las cuales generalmente conllevan a conocer las características específicas del agua considerada, tales como dilución y/o precipitación mineral e incluso probables focos de contaminación. Todo lo cual puede reflejar la ocurrencia de determinados procesos dentro del sistema acuífero.

7.1 Validación de los resultados

La calidad de los datos obtenidos, fue validada mediante el cálculo del balance iónico para cada una de las muestras. Dicho balance debe presentar errores porcentuales menores o iguales al 10%, para que los resultados sean confiables desde el punto de vista geoquímico (Hem, 1985); sin embargo, en este sentido fueron identificadas un conjunto de muestras con valores superiores al 10%, que podrían atribuirse a errores de muestreo o en las determinaciones analíticas.

La Figura 8 representa gráficamente el balance para las muestras analizadas, en esta puede apreciarse un desbalance inferior al 10%, por lo que se cumple con el primer criterio de calidad de los datos. No obstante, fueron observadas un conjunto de cinco muestras cuyo desbalance es superior al valor indicado. La ecuación que permite el cálculo del balance iónico al igual que los valores obtenidos para cada muestra es presentada en el Apéndice B.



Figura 8: Representación gráfica del error porcentual del balance iónico

Asimismo, fue utilizada la relación gráfica de conductividad teórica frente a conductividad de campo, para sustentar el criterio de calidad de los análisis. Es considerado que la conductividad teórica de una solución acuosa a 25 °C, es el resultado de la contribución de cada uno de sus componentes iónicos (cationes y aniones) y de sus respectivas conductividades equivalentes.

La Figura 9 muestra la correlación existente entre la conductividad teórica y la de campo, descrita a través de su coeficiente de correlación ($R^2 = 0.9161$) y de su valor de la pendiente de 0.974 ±0.505. Nótese que este valor es muy cercano a la unidad, mientras que el valor del coeficiente describe el grado de dispersión. No obstante, puede indicarse que el valor obtenido para la pendiente señala que los datos obtenidos son confiables para ser usados en la interpretación geoquímica de las aguas estudiadas. La ecuación que permite el cálculo de las conductividades ideales o teóricas junto con los valores obtenidos son presentadas en el Apéndice B.



Figura 9: Representación gráfica de la correlación existente entre conductividad teórica frente a conductividad de campo

Igualmente, la Figura 10 presenta la relación de concentración total (en meq/ L) de cationes frente a la concentración total de aniones, con una pendiente de 0,991 \pm 0,277 y una correlación lineal con un R² = 0,9562. Esta pendiente a pesar de ser ligeramente menor a 1 permite corroborar la buena calidad de los análisis obtenidos.



Figura 10: Relación del balance catión – anión

La calidad de los análisis obtenidos puede ser estimada por el cálculo del balance de cargas, ya que estos sistemas se comportan de manera homogénea, por lo que no existe gran variabilidad en la misma; para ello se toma en consideración un porcentaje de error por debajo del 10% (Hem, 1985) indicando que los resultados obtenidos son

aceptables desde el punto de vista geoquímico. Por otra parte, Montero (1996) establece que aquellas muestras cuyo error es igual o superior al 10%, son responsables de la desviación de la tendencia general, esto es, alejar el valor de la pendiente de la unidad. Este mismo autor, señala que dicha desviación es debido a factores como a la no determinación de ciertas especies orgánicas, o de algunos aniones o cationes.

7.2. Caracterización geoquímica de las aguas subterráneas

La composición química de las aguas subterráneas es controlada por factores tales como mineralogía, clima, topografía y las actividades antrópicas; así como, por procesos que involucran una serie de reacciones químicas que han estado disolviendo material de una fase a otra, alterando componentes previamente disueltos o eliminando de la solución por procesos de precipitación (Hem, 1985).

En las aguas subterráneas, la mayoría de las sustancias disueltas están en estado iónico; algunos de ellos se encuentran presentes casi siempre, estos son los llamados *iones fundamentales* (Custodio y Llamas, 1976). Sobre estos es basada la caracterización geoquímica de las aguas subterráneas bajo estudio en la presente investigación, para lo cual fueron posteriormente construidos mapas de distribución de los elementos y parámetros fisicoquímicos, usando para ello el programa Surfer 8. Estos mapas fueron elaborados en base a una escala de proporción que permitiera la comparación de valores entre pozos de una manera gráfica; asimismo, fueron generadas algunas relaciones interiónicas, con el fin de inferir los probables procesos que ocurren durante la interacción agua-roca.

En este sentido, fueron utilizadas las cajas gráficas, las cuales constituyen las principales herramientas del análisis exploratorio de datos. Por lo general, la información geoquímica es imprecisa, debido a que contiene mucha incertidumbre, la cual es inevitablemente introducida durante el muestreo y por el ambiente fisicoquímico

50

imperante. Esto puede generar la presencia de datos anómalos, debido a la distribución empírica de los datos obtenidos (Reinman *et al.*,2005).

El uso de las cajas gráficas permite representar de una manera sencilla, el 50% de la población entre cuartiles inferior y superior (25 y 75 %). En el interior de la caja gráfica está un valor que comúnmente es representado por un punto, denominado mediana; éste además describe la simetría o sesgo de los datos; la mediana se recalculó excluyendo los valores anómalos para cada variable determinada.

La mediana ha sido muy utilizada en los últimos años en reemplazo al promedio, ya que como parámetro robusto de localización central que es, no resulta afectada por los valores extremos o anómalos, lo que permite considerarse un valor de fondo regional, a su vez permite detectar un mayor porcentaje de estos últimos (Reinman *et al.*, 2005). Por otra parte, los bigotes de las cajas, representan el 50% restante de la población como umbrales mínimos y máximos, considerando como anómalos todos aquellos valores por encima de los mismos.

Parámetros fisicoquímicos

Las aguas subterráneas presentan una serie de propiedades o características fisicoquímicas tales como pH, Eh y conductividad, que pueden variar en el espacio y tiempo como consecuencia de su composición química y de las acciones naturales o externas (Custodio y Llamas, 1976).

A continuación son discutidos los resultados obtenidos para estos parámetros cuyos valores son mostrados en el Apéndice A, Tabla 3.

рΗ

En general los valores de pH obtenidos en el sector de estudio, varían en un intervalo con un valor mínimo de 5,9 hasta un valor máximo de 8,2 unidades de pH. La actividad del ión hidrogeno (pH) en una solución acuosa, está controlada por reacciones químicas

interconectadas que producen o consumen iones hidronio; asimismo, es un índice útil del estado de las reacciones de equilibrio en las cuales el agua participa (Hem, 1985).

La reacción del dióxido de carbono con el agua es una de las más importantes en el establecimiento del pH en los sistemas de agua, representado por las siguientes tres (3) reacciones:

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(I)} \rightarrow H_2CO_{3(ac)}$$
(Ec.2)

$$H_2CO_{3(ac)} \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
 (Ec.3)

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2^-}$$
 (Ec.4)

Las últimas dos (2) reacciones aportan H⁺ al medio al igual que lo hacen algunas reacciones de oxidación. En contraste, muchas reacciones entre el agua y especies sólidas consumen H⁺, tal es el caso de la disolución de carbonatos y la alteración de minerales silicatados:

$$CaCO_{3(calcita)} + H_2O + CO_{2(g)} \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$$
(Ec.5)

González de Juana et al. (1980) indican que desde el punto de vista geológico en la zona de estudio están presentes areniscas con cemento calcáreo o ferruginoso, algunas lutitas carbonáceas y conglomerados arcillosos. Esto permite señalar que los valores de pH medidos en las aguas subterráneas podrían estar controlados por las reacciones de disolución de cementos carbonáticos, o quizás sea simplemente el aporte de lutitas y argilitas sideríticas descritas en la Formación Las Piedras. A pesar de que esta reacción es la que se considera como predominante en el control del pH de las aguas, es importante mencionar que algunas otras interacciones agua-roca derivadas de la variabilidad litológica circundante en la zona, pueden generar reacciones que, aunque no posean una influencia tan marcada como las que involucran a los carbonatos, entre las que se pueden mencionar la alteración de aluminosilicatos y oxidación de sulfuros y precipitación de sales.

En la Figura 11 se puede observar la distribución espacial del pH, evidenciándose que los mayores valores de pH se encuentran hacia la parte norte de la zona de estudio. No obstante, esta distribución podría ser el reflejo de la existencia de minerales o unidades litológicas con distintas susceptibilidad frente al proceso de meteorización.

Por su parte, la Figura 12 muestra la distribución espacial y caja gráfica del parámetro fisicoquímico Eh. Este es una medida de la energía necesaria para arrancar electrones de iones en cierto medio químico, que depende del pH, de la presencia o ausencia de oxígeno libre (Davis y Wiest, 1971). Para este parámetro es obtenida una mediana de 92,5 mV, un valor mínimo de -73 mV y un máximo de 192 mV, además de un valor anómalo de -120 mV, correspondiente a la muestra de pozo PM-030.

Nótese en dicha figura, la existencia de una tendencia de valores más altos hacia la parte norte y sur de la sub-cuenca del río Zuata, sub-cuenca Media-Alta Morichal del diablo, Cuenca del Orinoco, y sub-cuenca Media Río Iguana; mientras que para la zona central de la sub-cuenca del río Zuata, y hacia el río Chivata y río El Muerto, son observados los valores de Eh más bajos.

Esta tendencia de valores altos de Eh, es observada hacia las zonas donde la infiltración de aguas es más efectiva. Estos valores podrían estar indicando la presencia de acuíferos no confinados en la zona de estudio; mientras que para el sector de la subcuenca Media Río Iguana, los bajos valores de Eh apuntan hacia la existencia de un ambiente reductor, probablemente como consecuencia de su poca relación con las aguas del sistema. Esto indica que probablemente en este sector, el acuífero está confinado o semi confinado.



Figura 11: Distribución espacial y caja grafica del pH en la zona de estudio



Figura 12. Distribución espacial y caja gráfica del Eh

Conductividad

La distribución espacial y la caja gráfica de la conductividad son mostradas en la figura 13. Para este parámetro fue obtenida una mediana de 70 μ S/cm, un mínimo de 10 μ S/cm, un máximo de 420 μ S/cm y un valor anómalo de 2500 μ S/cm correspondiente a la muestra PM-012. Se observa una tendencia de bajas conductividades hacia la zona sur, y la parte norte de la zona en estudio registra valores más altos de conductividad.

La presencia de especies iónicas cargadas hace que una solución sea conductora, por lo que a medida que la concentración de iones incrementa, de esta misma manera aumenta el valor de la conductividad de la solución. De este modo, el valor de conductividad es indicativo de la concentración de iones presentes en solución (Hem, 1985). Esto permite señalar que los valores elevados de conductividad observados para las muestras PM-011, PM-022, PM-028, PM-034, PM-012, PM-014 y PM-030, está asociada a las altas concentraciones de iones presentes en estas aguas. En el mismo orden de ideas, la tendencia espacial observada y los valores obtenidos, pueden ser consecuencia de la existencia de diversos procesos que están operando en el control de la composición química de las aguas. No obstante, esta distribución podría igualmente ser el reflejo de la existencia de minerales o unidades litológicas con distintas susceptibilidad frente al proceso de meteorización.



Figura 13. Distribución espacial y caja gráfica de la conductividad

La Figura 14 indica que el patrón de distribución espacial mostrado para los sólidos disueltos totales (SDT), es similar que el seguido por la conductividad; es decir, los valores más bajos son observados hacia sur de la zona de estudio. Obsérvese además que existe una relación directa entre el valor anómalo determinado para los SDT con el valor medido para la conductividad medida en campo, correspondientes a la muestra PM-012. Es de hacer notar que la profundidad de este pozo es de 97 metros, lo que permite indicar que probablemente este factor tenga influencia sobre las elevadas conductividades con respecto al resto de las muestras, ya que en esta zona no hay cambios bruscos de litologías, ni problemas del tipo geoestructural, tal como puede observarse en el mapa geológico mostrado en la figura 15. Obsérvese en esta figura que a lo largo de toda la zona de estudio la litología característica es del Oligoceno a Mioceno.

Custodio y Llamas (1976) indican que debido a un mayor tiempo de residencia las aguas subterráneas contenidas a niveles más profundos de los acuíferos, son generalmente de alta concentración de iones en solución. Por otro lado, podría inferirse que esta zona en particular puede estar siendo afectada más severamente por las actividades antrópicas realizadas, esto junto a la posible disolución de sales precipitadas debido a los marcados eventos de evaporación, posteriormente redisueltas, podrían estar generando un incremento importante en los sólidos disueltos totales (SDT) hacia el sector donde fue tomada la muestra de agua subterránea PM-012.



Figura 14. Mapa de distribución espacial y caja gráfica de los SDT.



Mapa geológico del sector oeste del área Junín, Faja Petrolífera del Orinoco

Figura 15. Fragmento del Mapa Geológico de Venezuela, mostrando la litología que domina en la sub-cuenca del Zuata (Proyecto Junín 2007).

Por su parte, desde el punto de vista de la concentración de los sólidos disueltos totales (SDT), puede señalarse que el 100% de las aguas subterráneas captadas en la zona de estudio pueden ser clasificadas como aguas dulces.

7.3. Especies mayoritarias y minoritarias

Calcio

La interpretación de las especies mayoritarias es iniciada con la Figura 16, la cual muestra la distribución espacial y caja gráfica correspondiente al Ca²⁺. Para este catión fue obtenida una mediana de 2,60 mg/L, un valor mínimo de 0,12 mg/L y un valor máximo de 5,81 mg/L, además de tres valores anómalos de 34,09 mg/L, 22,20 mg/L y 20,20 mg/L, correspondiente a las muestras PM-012, PM-022 y PM-034
respectivamente. Espacialmente, es observada una tendencia de las concentraciones más altas hacia la parte norte, mientras que para el sector sur de la zona de estudio fueron obtenidas las concentraciones más bajas.



Distribución de Calcio

Figura 16. Distribución espacial y caja gráfica de calcio.

Generalmente, las fuentes de calcio en areniscas y otras rocas detríticas, están asociadas al carbonato de calcio presente como cemento entre las partículas o como relleno parcial de los intersticios (Hem, 1985). Esto permite inferir que en los sedimentos que conforman el acuífero hacia la parte norte de la zona de estudio, pueden estar presentes cantidades moderadas de cemento carbonático, cuya disolución incide sobre la composición del agua subterránea, o quizás sea simplemente el aporte de lutitas y argilitas sideríticas descritas en la Formación Las Piedras. Adicionalmente, el fenómeno de intercambio catiónico con minerales tipo arcillas, también podría estar controlando la presencia del Ca²⁺ en estas aguas. Estos resultados obtenidos para Ca²⁺, también apuntan a señalar que hacia el sector norte

Magnesio

La Figura 17 muestra la distribución espacial y caja gráfica correspondiente para magnesio. Obsérvese que el Mg²⁺ muestra un comportamiento similar que el Ca²⁺, donde las mayores concentraciones están presentes en la parte norte; mientras que, las concentraciones más bajas están hacia el sur de la zona de estudio. Estadísticamente, fue obtenida una mediana de 1,73 mg/L, un valor mínimo de 0,17 mg/L, uno máximo de 6,32 mg/L y un valor anómalo de 81,17 mg/L, correspondiente a la muestra de pozo PM-012.

El patrón similar entre ambos iones es probablemente, una consecuencia de la asociación geoquímica existente entre estás especies, lo que permite señalar que tanto el Ca²⁺ como el Mg²⁺, son controlados por los mismos procesos que gobiernan su presencia en las aguas subterráneas. Durante el proceso de intercambio iónico, también ocurre la transferencia del Mg²⁺ hacia las arcillas (Custodio y Llamas 1976).



Figura 17. Distribución espacial y caja gráfica del magnesio.

Desde el punto de vista de la calidad del agua, atendiendo al Decreto N^o 883, el 100% de las muestras de aguas subterráneas estudiadas, poseen valores de Mg^{2+} por debajo del limite indicado (\leq 70 mg/L), indicando que son aptas para el consumo humano, exceptuando la muestra PM-012 cuyo valor anómalo es de 81,17 mg/L.

Sodio

La distribución espacial y caja gráfica del Na⁺ es mostrada en la Figura 18; por su parte, del análisis estadístico realizado a través de dicha caja gráfica se extraen los siguientes resultados: una mediana de 8,45 mg/L, un valor mínimo de 1,07 mg/L, un máximo de 58,30 mg/L; además, de un valor anómalo de 65,50 mg/L, correspondiente a la muestra PM-023.

Espacialmente, las mayores concentraciones de Na⁺ son ubicadas en la zona norte, específicamente en el Sector Altamira y Las Burras. También es de hacer notar que la mediana determinada para el Na⁺, es más del doble que las concentraciones encontradas para el Ca²⁺ y el Mg²⁺. Esto es de esperarse particularmente en acuíferos detríticos, donde el intercambio catiónico es uno de los procesos más importantes, debido a que las interacciones con los iones monovalentes son muy débiles (Hem, 1985). Durante este proceso los iones divalentes son extraídos y sustituidos por iones monovalentes, tal como es el caso del Na⁺, el cual incrementa su concentración en las aguas con respecto a cationes como el Ca²⁺ y el Mg²⁺.

Por otro lado, cuando se tienen arenas y arcillas intercaladas, similar a lo reportado en la zona de estudio por González de Juana et el. (1980), el Na⁺ puede retenerse por largos períodos de tiempo en la capa menos permeable. Cuando este tipo de intercalaciones son penetradas por un pozo, ocurre inicialmente la extracción del agua de la capa permeable, pero si éste es utilizado por largos y continuos períodos de tiempo, el patrón de circulación del agua subterránea será alterado, por lo que es de esperarse que sea extraída agua con altas concentraciones de Na⁺ de las capas de arcillas (Hem, 1985).



Figura 18. Distribución espacial y caja gráfica del sodio.

Potasio

La Ffigura 19 muestra la distribución espacial y caja gráfica del potasio. Para esta especie se obtuvo una mediana de 1,98 mg/L, un mínimo de 0,18 mg/L y un máximo de 6,33 mg/L; además de un valor anómalo de 11,88 mg/L, correspondiente a la muestra PM-011.

En el mapa de distribución espacial es observada la ubicación de las concentraciones más elevadas de K⁺ en la parte norte de la zona de estudio. Las concentraciones obtenidas para esta especie son más bajas que las determinadas para Na⁺, ya que el K⁺ es un elemento especialmente esencial para las plantas y los suelos. Adicionalmente, éste tiene una fuerte tendencia a reincorporarse dentro de los productos sólidos de la meteorización, especialmente en ciertos minerales de arcillas (Hem, 1985).

No obstante, debe destacarse que el comportamiento espacial mostrado por el K⁺ es similar que el visualizado para las restantes especies catiónicas. Esto pareciera estar asociado a la probable presencia de unidades litológicas susceptibles al proceso de interacción agua-medio poroso.

Bicarbonato

La Figura 20 muestra la distribución espacial y el tratamiento estadístico realizado para el HCO_3^- . Obsérvese que la mediana obtenida para esta variable es de 54,01 mg/L, un mínimo de 3,86 mg/L y un máximo de 180,57 mg/L.

Puede notarse en la Figura 20, que espacialmente, los bajos valores de concentración del HCO₃⁻ son identificados hacia el sur de la zona de estudio; mientras que hacia el norte, están presentes los valores más altos. Esta distribución es similar a la mostrada por el pH, por lo que podría inferirse que probablemente este parámetro esté controlado por el HCO₃⁻; sin embargo, no se descarta el aporte asociado a la disolución de silicatos, aluminosilicatos y de minerales carbonáticos (Custodio y Llamas, 1976).



Figura 19. Distribución espacial y caja gráfica del potasio.



Figura 20. Mapa de distribución espacial y caja gráfica para el bicarbonato.

Cloruro

La distribución espacial y caja gráfica para el Cl⁻ son mostradas en la Figura 21. El análisis estadístico mostró un valor de fondo de 2,89 mg/L, un mínimo de 0,50 mg/L, un

máximo de 12,00 mg/L y tres valores anómalos de 28,40 mg/L, 45,60 mg/L y 109,20 mg/L.

Atendiendo a la distribución espacial mostrada en la Figura 21, puede observarse que en general las concentraciones obtenidas son bajas, sólo casos puntuales como las muestras PM-020, PM-011 y PM-012 correspondientes a los valores anómalos. El aporte atmosférico del ión CI⁻ es en promedio de 0,3 a 3 mg/L, sin embargo en zonas de regadío el aporte de sales solubles por los abonos y el estiércol es del orden de 1,5 a 2 g de CI⁻/m²/año (Custodio y Llamas, 1976). Esto permite inferir que estos eventos pudiesen ser los principales portadores de esta especie en las aguas subterráneas de esta zona agrícola ganadera; sin embargo, la alta relación del proceso de evaporación atmosférica, podría causar la acumulación de sales formadas a partir del agua previamente sometida a los efectos de la radiación solar; seguidamente, sales precipitadas pueden ser disueltas e introducidas por infiltración durante la precipitación atmosférica.

Nitrato

La distribución espacial y análisis estadístico para el NO₃⁻, son mostrados en la Figura 22. El análisis estadístico arrojó los siguientes resultados: mediana de 1,40 mg/L, con valor mínimo no detectado, uno valor máximo de 5,48 mg/L y siete valores anómalos de 17,30 mg/L, 16,20 mg/L, 14,00 mg/L, 33,30 mg/L, 17, 30 mg/L, 17,60 mg/L y 30,10 mg/L correspondientes a las muestras PM-028, PM-034, PM-037, PM-046, PM-055, PM-012, PM-032, respectivamente.

Espacialmente, es observada una tendencia homogénea en toda la zona de estudio, exceptuando a las muestras con valores anómalos. En general, las concentraciones de NO_3^- son bajas, indicando que la presencia de este ión puede estar asociado al decaimiento de la materia orgánica superior. Por su parte, los valores anómalos pueden estar relacionados con las actividades antrópicas. Muchos fertilizantes sintéticos contienen nitrógeno en su composición, el cual es posteriormente convertido por las bacterias del suelo en NO_2^- y NO_3^- , proceso que es comúnmente llamado "nitrificación" (Hem, 1985). La zona de estudio es un área donde la utilización de fertilizantes es primordial para la siembra, se infiere que los valores anómalos pueden ser una derivación de estas actividades.



Figura 21. Distribución espacial y caja gráfica del cloruro



Figura 22. Distribución espacial y caja gráfica para el nitrato.

Sulfato

La Figura 23 muestra la distribución espacial y caja gráfica obtenidas para el SO₄²⁻. De la caja gráfica puede extraerse que el valor de la mediana es 2,16 mg/L, con valores oscilando entre no detectada a un máximo de 13,30 mg/L y concentraciones anómalas

de 15,60 mg/L para la muestra PM-034, 24,00 mg/L para la muestra PM-022 y 555,20 mg/L para la muestra PM-012.

La distribución espacial del $SO_4^{2^-}$ muestra que las concentraciones de esta especie es aparentemente uniforme en la zona de estudio. Por su parte, los valores anómalos pueden estar relacionados con las actividades antrópicas. Las faenas urbanas, industriales y agrícolas son capaces de aportar cantidades importantes de $SO_4^{2^-}$ (Custodio y Llamas, 1976). Aunado a ello, es probable que ocurra la disolución de minerales como yeso y anhidrita, indicando que posiblemente la disolución de este mineral podría estar contribuyendo con el aporte de $SO_4^{2^-}$ a las aguas subterráneas. González de Juana et al., (1980) reportan la presencia de arcillas yesíferas en la Formación Las Piedras.

Así mismo, el 100 % de las muestras de agua subterránea de la región poseen valores de concentraciones de SO_4^{2-} por debajo del límite de 340 mg/L establecido en la normativa por lo que estas aguas pueden ser consideradas de buena calidad, exceptuando el valor anómalo de 555,20 mg/L, correspondiente a la muestra de agua PM-012.

Sílice disuelta

La distribución espacial y caja gráfica obtenida para SiO₂ son mostradas en la Figura 24. Con el análisis estadístico se pudo observar que la mediana para este parámetro es de 8,68 mg/L, con un valor mínimo de 0,18 mg/L, un máximo de 19,24 mg/L; y dos valores anómalos de 20,75 mg/L y 32,32 mg/L, correspondientes a las muestras PM-022 y PM-036, respectivamente.

En el mapa de distribución espacial mostrado en la Figura 24, se observa que en general, mantiene una tendencia similar que las mostradas por las restantes especies químicas estudiadas, con la excepción del NO₃⁻; vale destacar, que las mayores concentraciones están preferentemente ubicadas hacia el norte de la zona investigada.



Figura 23. Distribución espacial y caja gráfica para el sulfato.

El origen fundamental del SiO₂ en las aguas subterráneas está asociado a la meteorización de silicatos y en muy pequeñas cantidades a la hidrólisis de cuarzo y sus formas alotrópicas (Custodio y Llamas, 1976). Debido a la relativamente baja solubilidad en agua de todos los compuestos silicatados, el intervalo de concentraciones de sílice disuelta más comúnmente observado en las aguas subterráneas es de 1 hasta 30 mg/L (Hem, 1985). Las elevadas concentraciones encontradas en algunas aguas subterráneas, son relacionadas al tipo de roca y a la

temperatura del agua. De acuerdo a la geología que es reportada en la zona por González de Juana *et al.* (1980), puede señalarse como fuente principal de sílice la hidrólisis de feldespatos, plagioclasas y silicatos en general. En ese sentido, podría indicarse que los altos valores de SiO₂ parece apuntar hacia la presencia de áreas con material litológico más susceptibles a la meteorización geoquímica. Es pertinente resaltar que hacia este sector se encuentran los mayores valores de pH; autores como Custodio (1976), reporta que la solubilidad de los aluminosilicatos aumenta con el incremento de los valores de pH.



Figura 24. Distribución espacial y caja gráfica para la sílice disuelta.

7.4. Facies hidrogeoquímicas de las aguas

Las facies de aguas subterráneas presentes en el sector oeste de la sub-cuenca del río Zuata del Área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, son identificadas mediante la proyección de los resultados obtenidos para las 40 muestras recolectadas en pozos y aguas superficiales, en un diagrama de Piper (Figura 25).



Figura 25. Diagrama de Piper para el total de las muestras de aguas captadas en el sector oeste del Área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco.

Como resultado del trazado de las líneas de intersección en el romboedro central a partir de las características mencionadas anteriormente para cationes y aniones, puede establecerse que las facies hidrogoquímicas presentes en las muestras de aguas subterráneas captadas en el sector oeste del Área Junín son las siguientes: bicarbonatadas sódicas (Na⁺-HCO₃⁻), bicarbonatadas cálcicas y/o magnésica (Ca²⁺-Mg²⁺-HCO₃⁻) y sulfatadas cálcicas (Ca²⁺-SO₄²⁺).

González de Juana *et al.* (1980) señalan que la geología de la zona oeste del Área Junín es representada por 4 formaciones sedimentarias: Quebradon, La Pica, Chaguaramas, Las Piedras. Estas formaciones, están en rasgos generales, conformadas por alternancia de areniscas y algunas lutitas; mientras que la Formación Las Piedras está constituida por areniscas micáceas, friables, de grano fino, interlaminada con lutitas, arcilitas sideríticas; asimismo, también se encuentran algunas calizas arenosas.

Esta variabilidad litológica, permite a su vez explicar la presencia de varias facies hidrogeoquímicas; por lo que las aguas de las facies $Ca^{2+} - HCO_3^-$, $Mg^{2+} - HCO_3^-$ y Na⁺ - HCO_3^- , obedecen probablemente a procesos de interacción agua-roca. Cabe señalar que el sector oeste del Área Junín, está conformado en su mayoría por rocas sedimentarias como: alternancia de areniscas y algunas lutitas; y por la Formación Las Piedras constituida por areniscas micáceas, friables, de grano fino interlaminada con lutitas, arcilitas sideríticas, también se encuentran algunas calizas arenosas. Estas condiciones geológicas permiten señalar que estas especies puedan derivar entre otras por las reacciones de intercambio iónico entre el agua percolante y las arcillas presentes en los sedimentos (Custodio y Llamas, 1976).

De acuerdo al tipo de facies de aguas Ca²⁺-SO₄²⁻ arrojado por el diagrama de Piper, puede presumirse que las aguas subterráneas de la zona podrían estar atravesando alguna litología conteniendo minerales como yeso y/o anhidrita; sin embargo, el aporte de estos iones por parte de otras especies minerales, debe considerarse también como fuente probable de los mismos. En ese sentido, según la evolución de las aguas subterráneas, esta muestra PM-012, captada de pozo, haya permanecido o haya transitado a través del acuífero por un mayor tiempo.

Las reacciones y procesos químicos que se desarrollan en el terreno son muy variados; no obstante, como norma general, las aguas subterráneas con menor tiempo de permanencia en el subsuelo son generalmente bicarbonatadas, luego durante su flujo seguidamente predomina el SO₄²⁻ y posteriormente evoluciona hacia aguas salinas

76

cloruradas (Sánchez, 2004). La Figura 26 muestra un diagrama que ejemplifica la secuencia teórica seguida a medida que el agua evoluciona a través del acuífero, sin embargo para los cationes la secuencia sería $Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Na^{+}$, pero no es tan clara y es mayor el número de excepciones.



Figura 26: Evolución de las aguas subterráneas

Existen dos factores determinantes en esta secuencia propuesta: la solubilidad y la abundancia de los minerales en el subsuelo. El agua disuelve o altera los minerales que encuentra hasta que alcanza un máximo marcado por la constante de equilibrio correspondiente, por lo que ya no disolverá más ese mineral y continuará disolviendo otros minerales con constantes más elevadas, hasta que de nuevo se alcance el equilibrio y así sucesivamente (Sánchez, 2004). La abundancia de los minerales es también importante al momento de imprimirle las características a las aguas, ya que las mismas serían desde un primer momento cloruradas debido a su alta solubilidad, pero en realidad la disponibilidad de los aniones viene representada por el aporte constante de HCO₃⁻ (bien sea por el CO₂ o por la disolución de calcita), de SO₄²⁻ por el yeso y/o anhidrita; finalmente, el de Cl⁻ aportado por las sales cloruradas, las cuales son menos abundantes.

7.5. Relaciones iónicas y diagrama de Gibbs

La determinación de la existencia de correlaciones entre los iones considerados en esta investigación, puede ser de utilidad para inferir los probables procesos geoquímicos que pueden estar controlando la composición química de las aguas subterráneas del sector oeste de la sub-cuenca del río Zuata del Área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco.



Figura 27. Correlación entre el sodio y bicarbonato

La Figura 27 muestra la relación Na⁺-HCO₃⁻, en la que se observan dos grupos de datos. Esto parece indicar que la presencia de Na⁺ y HCO₃⁻, según Faublack (1998) están asociado a distintas fuentes o a que estén operando varios procesos y factores geoquímicos. Para el caso del grupo I, este muestra una buena correlación, con un R²=0,99, lo que indica que existe una proporcionalidad entre la concentración de Na⁺ y HCO₃⁻. Posiblemente, éste comportamiento este asociado al intercambio iónico, donde el Na⁺ que se encuentra en las arcillas es reemplazado por el Ca²⁺, estando el Na⁺ disponible en las aguas subterráneas.

Por otro lado, el grupo identificado como II, corresponden a muestras, ubicadas en sectores donde podrían estar actuando factores asociados con actividades antrópicas como la agrícola e industrial, o quizás exista la presencia de minerales evaporíticos.



Figura 28. Relación Ca Vs. Mg para todas las aguas analizadas

Por su parte, la relación molar Mg^{2+}/Ca^{2+} presentada en la Figura 28, es descrita a través de una ecuación cuya pendiente es de 1,3 ± 0,6, punto de corte de 0,0263 y un coeficiente de correlación (R²) de 0,419. Obviamente puede señalarse que el R² obtenido es consecuencia de la alta dispersión que posiblemente refleja la presencia de varias fuentes de aporte de estos iones a las aguas subterráneas; mientras que el valor de la pendiente, podría indicar la presencia de aguas interaccionando con minerales carbonáticos de a cuerdo a Custodio y Llamas (1976). González de Juana *et al.* (1980) indican que geológicamente (Figura 15) la sub-cuenca del Zuata (Área Junín) está dominada por las formaciones Quebradón y Chaguaramas, todas conformadas por alternancia de areniscas con cemento calcáreo o ferruginoso y algunas lutitas; y parcialmente por la Formación Las Piedras constituida por areniscas micáceas, friables, de grano fino, interlaminada con lutitas, arcilitas sideríticas, donde también se encuentran algunas calizas arenosas.



Figura 29. Relación entre (Na⁺ + K⁺ – HCO₃⁻ - SO₄⁻²⁻)/ (K⁺ + Na⁺ - Cl⁻) para las muestras de aguas subterráneas.

Las reacciones de intercambio iónico entre los minerales de arcilla y las aguas subterráneas, pueden ser uno de los procesos que ejercen un fuerte control sobre la composición química de las mismas. Esto puede ser verificado a través de la relación Na⁺ + K⁺ – HCO₃⁻ - SO₄ ²⁻ frente a K⁺ + Na⁺ - Cl⁻ mostrada en la Figura 29. Nótese en dicha figura la presencia de dos grupos de agua: el primer grupo muestra una tendencia lineal con una pendiente de -1,2 ± 0,2, un punto de corte -6 ± 3, y un coeficiente de correlación (R²) de 0,948, . El valor de la pendiente obtenida es muy cercano a la

unidad, por lo que puede sugerirse que las reacciones de intercambio iónico es el principal proceso que está controlando la presencia de especies iónicas en solución; Jalali (2005) indica que para aguas dominadas por procesos de quimiosorción, la relación antes indicada genera una pendiente igual a -1. Por su parte, la composición química de las aguas del grupo II, podrían estar asociadas al aporte atmosférico.

Para evaluar los procesos que modifican e influyen sobre la composición de éstas aguas, es utilizado el diagrama de Gibbs (1970), aplicado también por autores como Rajmohan y Elango (2004). Este diagrama permite inferir la presencia de procesos como evaporación, interacción agua roca o precipitación.

En el diagrama de Gibbs son graficados los SDT en mg/L en el eje Y y en el eje X la relación (Na⁺ + K⁺)/(Na⁺ + K⁺ + Ca²⁺). Este diagrama posee tres zonas características que tienen la forma de un boomerang. La parte superior derecha del mismo es la correspondiente a la zona de alta concentración de SDT y elevada relación (Na⁺+K⁺)/(Na⁺ + K⁺ + Ca²⁺), relacionada con procesos de evaporación, particularmente importante en áreas áridas donde la evapotranspiración supera los valores de precipitación; la parte central del boomerang, implica que el proceso dominante es la interacción agua-roca; finalmente, la zona inferior derecha donde la concentración de los SDT es muy pequeña, indica que la composición de las aguas está principalmente influenciada por la precipitación atmosférica.

La figura 30 muestra el diagrama de Gibbs para las muestras recolectadas en el sector oeste del Área Junín, Faja Petrolífera del Orinoco. Se observa para el caso de la Figura 30 (a) que las muestras que se encuentran dentro del "boomerang" están entre la zona de interacción agua-roca y la zona de precipitación, por lo que puede inferirse que estos dos procesos están afectando la composición química de estas aguas.

En ese sentido, durante la precipitación atmosférica ocurre la disolución de sales, acumuladas durante el proceso de evaporación, originando fases evaporíticas que pueden ser posteriormente disueltas durante los eventos de lluvia. En el mismo orden de ideas, el proceso de interacción agua-roca, es posiblemente manifestado a través del intercambio iónico, cuyo efecto es el de enriquecer el agua en Na⁺, consecuentemente ocurre el aumento de la relación $(Na^+ + K^+)/(Na^+ + K^+ + Ca^{2^+})$; esto permite explicar la presencia del grupo de muestras antes señaladas. Mientras que, la relación Cl⁻/(Cl⁻+HCO₃⁻) mostrada en la figura 30 (b), indica que en general existe un grupo de muestras que están confinadas hacia el dominio de la precipitación, seguida de la interacción agua-roca.



Figura 30. Variación de la relación de los SDT Vs. a la (a) relación $(Na^++K^+)/(Na^++K^++Ca^{2+}) y$ (b) relación Cl⁻/(Cl⁻+HCO₃⁻).

8. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos y a las discusiones realizadas en este trabajo de investigación, se derivan las siguientes conclusiones:

1. En la zona de estudio fueron identificadas tres facies hidrogeoquímicas en las aguas subterráneas: bicarbonatadas cálcicas y/o magnésicas (Ca²⁺-Mg²⁺-HCO₃⁻), provenientes principalmente de aljibes y pozos; bicarbonatadas sódicas (Na⁺-HCO₃⁻), ubicadas en la zona de estudio en general y aguas tipo sulfatadas cálcicas (Ca²⁺-SO₄²⁻) de la muestra de pozo PM-012 del sector oeste del Área Junín, Faja Petrolífera del Orinoco.

2. Los principales procesos que gobiernan las características de las aguas subterráneas de este sector son: el intercambio catiónico; la disolución de minerales carbonáticos; la disolución de silicatos y aluminosilicatos; y en menor proporción, al aporte atmosférico. En este sentido los factores que influyen en la composición de estas aguas subterráneas son el factor climático, litológico y antrópico.

3. Las aguas subterráneas que fluyen hacia el sector Altamira están sufriendo un enriquecimiento progresivo de HCO₃⁻ proveniente de la disolución de minerales carbonáticos o por el equilibrio CO₂. Asimismo, las concentraciones de nitrato detectadas son producto principalmente de las actividades agrícolas practicadas en la zona.

4. Atendiendo a la concentración de los sólidos disueltos totales (SDT) el 100% de las aguas subterráneas del área en estudio, se clasifican como aguas dulces.

5. Según el Decreto 883, el 90% de las muestras subterráneas captadas, desde el punto de vista químico, pueden clasificarse como excelentes o de clase 1 de acuerdo a los valores de pH y las concentraciones de NO₃⁻, exceptuando las muestras PM-014, PM-030, PM-028 y PM-037 que superan el límite permisible para esta especie.

9. RECOMENDACIONES

A fin de optimizar la evaluación geoquímica de las aguas subterráneas en este sector, son propuestas las siguientes recomendaciones:

1. Realizar la determinación de elementos traza que puedan estar presentes en las aguas subterráneas de esta región con la finalidad de sustentar y facilitar las interpretaciones en cuanto a la hidrogeoquímica de estas aguas se refiere.

2. Evaluar la posible presencia de sustancias como pesticidas y herbicidas, disueltas en las aguas subterráneas de este sector, que pudiesen estar afectando la calidad de las mismas.

3. Realizar un estudio sedimentológico detallado, que permita identificar con una mayor precisión los minerales presentes en los sedimentos que conforman este acuífero, a fin de respaldar las interpretaciones obtenidas en este estudio.

4. Realizar un estudio geofísico en la zona para caracterizar el sistema subterráneo a mayor detalle.

5. Evaluación de correlación entre variables a través de estadística multivariada.

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- American Public Health Association (APHA) (1995). **Standard methods for examination of water and waste water**. 19th Edition. Washington, 874 p.
- C.E.C.P.V., 2006. Código Estratigráfico de las Cuencas Petrolíferas de Venezuela. Versión Online: www.pdvsa.com/lexico/
- Collins, A. (1970). **Geochemistry of oilfield Waters.** Elsevier Scientific. Ámsterdam. Holanda. 496 p.
- Crespo S. Y.V. (2000). Estudio fisicoquímico y remediación catalítica de nitratos en aguas subterráneas de la cuenca del Lago de Valencia, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 115 p.
- Custodio, E. y Llamas, M. (1976). **Hidrología subterránea**. Ediciones Omega, S.A. Barcelona-España. 1042 p.
- Davis, S. N. and De Wiest, R. (1971). **Hidrogeología**. Ediciones Ariel. Barcelona-España. 44, 563 p.
- Drever, J. (1997). The geochemistry of natural waters, Prentice-Hall, New Jersey, USA. 437 p.
- Domenico, P. A. and Schwartz, F. W. (1990). **Physical and Chemical hydrology**. John Wiley & Sons, Inc., 824 p.
- Evans John M., (2008). Ciclo hidrológico. Ilustración por USGS, Colorado District. Consultado: 13-01-2009. Disponible: http://ga.water.usgs.gov/edu/wcpagesize/spanish.html)

- Faublack A., (2008). Estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas de los sectores Barbacoas, estado Aragua y Cachamas, estado Guárico, Venezuela. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Instituto de Ciencias de la Tierra, 109p.
- Flores, J. S., (2006). Estudio Geoquímico de los acuíferos, medio y profundo, de la Formación Las Piedras en la Región de Jusepín – El Furrial, Estado Monagas. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra, 113 p.

Gaceta Oficial de la República de Venezuela Nº 5.021 (1995). Decreto Presidencial 883.

- Gamboa, Naily (2007). Estudio hidrogeoquímico y geofísico en el sector La Cabrera, carretera vieja Ocumare-Charallave, Edo. Miranda, Venezuela.
 Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 152 p.
- Gascoyne, M. (2004). Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholith on the Canadian Shield, southeastern Manitoba, Applied Geochemistry, 19(4): 519-560.
- Gibbs R. J., (1970). Mechanisms controlling worlds water chemistry. Science 170:1088-1090.
- González de Juana, Iturralde de A y Picard C (1980). **Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas**, Ediciones Fininves, Tomo I y II, Caracas, Venezuela, 1021p.
- Guo, H., and Wang, Y., (2004). Hydrogeochemical processes in shallow quaternary aquifers from the northern part of the Datong Basin, China. Applied Geochemistry, 19: 19-27 p.

- Hamblin, W., (1992). The **Eart^S Dynamics Systems**. 6^aEdicion. Macmillan Publisshing Company New york. E.U. 645p.
- Hem, J. D., (1985). Study and interpretation of the characteristics of natural water.U.S. Geological Survey. Washington, 363 p.
- Jalali, M. (2005) Major ion chemistry of groundwaters in the Bahar area, Hamadan, western *Iran*. Environmental Geology 47: 763-772.

Léxico estratigráfico de Venezuela (2009) en linea. Código Estratigráfico de las Cuencas Petroleras de Venezuela (C.E.C.P.V) . Comité Interfilial de Estratigrafía y Nomenclatura (CIEN) PDVSA-INTEVEP, Caracas- Venezuela. Consultado: 21-03-2009. Disponible: www.pdvsa.com/lexico/

- Medrano, W., (2001). Evaluación de la calidad de aguas residuales de la planta de tratamiento de Alba Rancho (SEMAPA) con fines de riego. Tesis de Maestría Profesional en "Levantamiento de Recursos Hídricos" (Manejo y conservación de Cuencas). CLAS. 48p.
- Michel, J., (2006). Estudio de la evolución hidrogeoquímica de las aguas subterráneas de la Cuenca La Fuente- Paraguachí, en la Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 112p.
- Montero, R., (1996). Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas asociadas a zonas de explotación de hidrocarburos. Trabajo de Ascenso, Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, 203p.
- Piper, A. M., (1994). A graphics procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. Am. Geophys, 25:914-923.

- PDVSA, (2008). Términos de referencia para el desarrollo del proyecto:
 "Evaluación sistemática de las condiciones socio-ambientales en el área
 Carabobo y Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco, a escala 1:100.000".
 Gerencia Corporativa de Ambiente e Higiene Ocupacional. 25 p.
- Rajmohan, N. and Elango, L., (2004). Indentification and evolution of hydrogeochemical processes in the groundwater environment in an area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India. Environmental Geology, 46: 47-61.
- Rivera, I. M. (2001). Niveles de nitrato en las aguas subterráneas de la Cuenca del Lago de Valencia y su remediación catalítica. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 118p.
- Sánchez, J. (2004). Conceptos básicos. Ciclo hidrológico. Departamento de geología.
 Universidad de Salamanca, España. 4p.
 Consultado: 17-01-2009.
 Disponible: http://web.usal.es/~javisan/hidro/temas/T110.pdf
- Sanhueza E, Arias, M., (1991). Chemical composition of acid rains in Venezuelan savannah region. Tells 44B, 54-62.
- Stiff, H.A (1951). The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. Journal Petroleum Technology, N° 10; 62p
- Tarbuk, E. J. y Lutgens, F. K., (1999). Ciencias de la Tierra: Una Introducción a la Geología Física. Prentice Hall. Madrid, 616 p.
- Urrutia, Ender (2009). Estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas del sector este de la sub-cuenca del río Zuata, del Área Junín de la Faja

Petrolífera del Orinoco, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 121 p.

- USGS (2009) Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments, 3ra edición. U.S.A. 466p
- Yamanaka, M and Nakano, T (2005). Hydrogeochemical evolution of confined groundwater in northeastern Osaka Basin, Japan: estimation of confined groundwater flux based on a cation exchange mass balance method. Applied Geochemistry, 20; 295-319.
- Zhu, G. F., Li, Z. Z., Su, Y. H., Ma, J. Z., and Zhang, Y. Y., (2006). Hydrogeochemical and isotope evidence of groundwater evolution and recharge in Mitin Basin, Northwest China. Journal of Hydrology, 13 p.

APÉNDICES

11.1 Apéndice A

Datos recopilados en el estudio

Tabla 3: Descripción de los pozos y parámetros fisicoquímicos medidos en campo.

Muestra	Este	Norte	Temp.(°C)	Profundidad (m)	Hď	Eh(m v)	Conduct. (µS/cm)	S.T.D.(mg/L)
PM - 011	232329	938382	29,7	11	6,7	121	370	86,22
PM - 019	230630	958138	28,7	5	7,51	71	200	31,48
PM - 020	232617	958879	26,6	5	7,55	74	260	12,27
PM - 021	229650	961077	29,4	8	6,41	145	50	4,62
PM - 022	230728	958076	29,7	11,4	6,75	112	420	45,91
PM - 023	230576	957179	29,3	9	6,58	130	80	13,18
PM - 024	231710	954904	27,7	10	6,93	79	230	30,24
PM - 027	226652	955969	28,7	6	7,05	89	150	11,80
PM - 028	221420	951229	30,2	11	7,32	65	350	29,37
PM - 031	219234	948148	30,4	8	7,01	124	30	2,90
PM - 034	207233	949000	30,1	6	7,67	37	330	27,86
PM - 035	216590	942161	30,4	11	8,15	6	70	11,92
PM - 037	218161	929437	30,3	7	7,48	-9	180	12,14
PM - 038	224856	903535	31,3	16	7,73	17	30	2,40
PM - 040	225889	913339	32	11	5,9	168	20	2,34
PM - 044	240925	921709	30	9	6,3	117	30	1,28
PM-046	235152	901731	29,9	5	7	150	90	14,06
PM-055	241267	904691	33,5	8	6,74	191	160	9,57
PM - 001	217805	912835	31,4	0,5	7,4	87	20	5,81
PM - 002	213314	914299	27,6	0,4	7,1	188	10	2,45
PM - 003	219896	901913	2,6	1,3	6,2	188	10	1,73
PM - 004	215504	906174	27,4	3	6,9	85	20	3,39
PM - 008	220699	921106	26,8	1	6,3	171	20	8,82
PM - 012	236627	942586	32,3	97	8,8	-73	2500	441,48
PM - 014	231393	950115	31,2	19	10,8	-267	450	59,96
PM - 025	230865	955428	30,6	26	7,1	112	190	33,00
PM - 030	218976	948695	31,4	70	9,57	-120	260	18,59
PM - 032	217350	950711	31,8	6	7,67	37	160	13,98
PM - 036	212102	934968	31	100	7,3	26	50	7,50
PM - 042	231781	921524	30,3	94	7,58	-64	120	30,48
PM - 005	210507	920445	27,5	1,2	8,1	100	50	2,28
PM - 007	208402	913963	28,1	4	6,9	120	30	8,49
PM - 009	221819	916740	26,8	4	6,6	156	20	20,80
PM - 010	227855	931201	27,1	5	6,7	138	60	10,35
PM - 018	235694	950233	29,8	0,4	8,2	42	80	26,16
PM - 026	229067	955203	26,4	0,5	7,01	98	70	27,39
PM - 029	219679	952013	26,5	1,5	7,6	96	60	26,71
PM - 039	231522	901687	28,1	1,5	7,29	58	20	22,83
PM - 043	237328	920077	26,9	5	6,95	54	30	8,86
PM-054	237243	896883	28,5	7	6,64	192	10	15,29

e									(wdd
uest							×.	5	03 ⁻ ((
ž	Si	Ca	К	ž	Na	<u>5</u>	so	NO	언
PM - 011	0,20	18,48	11,88	11,88	25,00	45,6	4,1	3,5	120,31
PM - 019	9,71	17,25	4,34	4,34	10,20	5,4	12,7	2,9	78,63
PM - 020	9,44	19,53	1,16	1,88	19,60	28,4	13,3	1,0	109,35
PM - 021	13,93	2,17	0,64	0,64	39,00	1,5	8,1	1,2	105,83
PM - 022	32,32	22,20	6,33	6,33	36,70	12,0	24,0	2,/	161,17
PM - 023	10,92	4,58	1,82	1,82	65,50	2,0	3,1	3,1	180,57
PM - 024	8,69	15,09	4,17	4,17	17,70	11,9	5,0	2,5	91,12
PINI - 027	19,25	5,72	3,38	1,00	17,80	1,3	5,8	1,/	62,82
PINI - 028	13,28	15,18	4,05	4,05	2,74	9,0	2,9	17,3	53,35
PINI - 031	10.05	1,38	0,40	0,40	4,48	1,6	0,0	2,8	15,62
PIVI - 034	12,00	20,20	3,84	3,84	17,50	5,5	15,6	16,2	106,17
PIVI - 035	10,09	0,90	1,04	1,04	37,70	2,0	0,0	0,0	98,68
PIVI - 037	0.07	19,21	2,47	1,38	0,70	1,3	0,0	14,0	/5,62
PIVI - 030	6.27	1,31	0,33	0,33	1,07	2,0	0,0	0,0	0,/3
PIVI - 040	11.15	1.00	0,32	0,32	1,40	1,0	0,0	0,5	4,42
PIVI - 044	10,10	1,90	4 10	0,10	2.20	1,9	17	0,0	10,42
PIVI-046	10,10	2,00	9,12	1,10	3,30 10.10	9,9	1,7	170	17,20 EACC
PM-001	5.75	2,01	2,04	0.07	5 20	22,0	1,0	0.0	10,00
PM - 002	7.93	0.20	2,20 0.34	0,27	1.54	2,0	2,0	0,0	10,50
PM - 002	5.21	0,20	0,04	0,34	1,04	1,2	0,0	0,0	3.96
PM - 004	6.50	0,12	0,24	0,24	1,01	1,0	0,0	0,0	1.80
PM - 008	8.78	2.04	0,41	1.53	1,20	1,0	12	1.8	10.67
PM - 012	7 80	34.09	4 18	81 17	5.60	109.2	555.2	17.6	118 20
PM - 014	0.18	5.81	1.39	10.73	3.23	5.9	1.1	1.6	25.96
PM - 025	9,48	1.79	4.55	4.55	26.10	10.3	10.0	5.5	72.02
PM - 030	16,48	2,76	2,56	2,56	47,60	5,0	2,4	1,7	129,56
PM - 032	7,28	5,25	1,93	1,93	23,20	6,3	0,0	30,1	75,06
PM - 036	20,75	0,65	0,19	1,34	6,21	1,8	0,0	0,0	17,78
PM - 042	5,32	4,43	4,20	4,20	58,30	1,9	5,2	0,9	161,90
PM - 005	6,74	0,49	0,44	0,27	1,70	0,5	0,0	0,0	5,83
PM - 007	6,97	0,95	3,67	0,27	12,70	1,8	0,0	0,0	35,34
PM - 009	0,24	3,88	0,62	3,67	2,24	6,4	2,4	4,8	17,54
PM - 010	0,20	1,83	3,68	0,62	16,70	1,5	0,0	0,0	48,19
PM - 018	8,68	1,75	3,40	3,68	39,30	2,2	5,7	2,7	105,41
PM - 026	9,23	2,86	4,82	3,40	39,60	3,5	2,3	0,0	109,61
PM - 029	9,48	3,13	0,51	4,82	45,80	3,9	2,0	1,1	126,02
PM - 039	8,39	2,43	0,32	4,16	3,67	3,0	7,9	0,8	16,75
PM - 043	9,28	1,08	2,73	0,68	1,46	1,6	1,0	1,0	7,11
PM-054	2,83	1,21	0,37	2,73	2,53	1,9	5,1	0,0	10,13

Tabla 4: Concentraciones de las especies mayoritarias catiónicas y aniónicasdeterminadas durante la etapa de laboratorio

NOTA: Concentraciones están expresadas en mg/L

11. 2. Apéndice B

Cálculo de la conductividad y del balance iónico

La conductividad teórica de una solución acuosa a 25°C, considerando solo la contribución de los cationes, fue calculada según la siguiente reacción:

Conductividad ideal catiónica (μ S/cm) = Σ (Ccationes x μ cationes) + [H⁺] x 1000 x 349,8

Tomando en cuenta solo la contribución de los aniones, la conductividad ideal obedece a la siguiente reacción:

Conductividad ideal aniónica (μ S/cm) = Σ (Caniones x μ aniones)

Finalmente, la conductividad teórica total a 25°C es:

Conductividad teórica (25°C)(µS/cm)= Cond. ideal catiónica + Cond. ideal aniónica

Los aniones y cationes representan las concentraciones totales determinadas en mg/L y el μ es la conductividad iónica específica de cada especie expresada en μ SxL/cmxmg a 25°C.

Especie	Conductividad a 25
iónica	⁰C (µS-L/cm-mg)
Ca ²⁺	3
Mg ²⁺	4,34
Na⁺	2,17
K⁺	1,89
Cl	2,14
HCO ₃ ⁻	0,74
SO4 ²⁻	1,67
NO ₃ ⁻	1,15

El balance iónico fue calculado a partir de la siguiente expresión:

% B.I = [(∑⁺ -∑⁻)/(∑⁺ +∑⁻)] x 100

- Σ^+ = Sumatoria de las concentraciones de las especies catiónicas en meq/L
- Σ^- = Sumatoria de las concentraciones de las especies aniónicas en meq/L

Tabla	5:	Datos	del	balance	de	carga
-------	----	-------	-----	---------	----	-------

Muestra	∑Aniones	ΣCationes	% Balance iónico	Conduct. Campo (µS/cm)	Conduct. Ideal (µS/cm)
PM - 011	3,4	3,3	-1,61	370	381,21
PM - 019	1,8	1,8	0,61	200	195,10
PM - 020	2,9	2,0	-17,86	260	276,55
PM - 021	2,0	1,9	-2,40	50	191,77
PM - 022	3,5	3,4	-2,00	420	373,92
PM - 023	3,1	3,3	2,24	80	313,87
PM - 024	2,0	2,0	-0,03	230	213,82
PM - 027	1,4	1,2	-6,00	150	140,38
PM - 028	1,5	1,3	-5,53	350	160,16
PM - 031	0,3	0,3	-6,10	30	34,64
PM - 034	2,5	2,2	-6,41	330	257,62
PM - 035	1,7	1,9	5,32	70	172,05
PM - 037	1,8	1,4	-11,74	180	181,45
PM - 038	0,2	0,1	-6,02	30	17,59
PM - 040	0,1	0,1	0,10	20	12,34
PM - 044	0,2	0,2	-7 ,42	30	22,68
PM-046	1,0	0,5	-33,61	90	91,89
PM-055	1,8	1,1	-26,32	160	166,33
PM - 001	0,4	0,4	-4,28	20	42,28
PM - 002	0,1	0,1	2,31	10	12,02
PM - 003	0,1	0,1	-0,10	10	10,04
PM - 004	0,1	0,1	0,22	20	14,68
PM - 008	0,3	0,3	7,85	20	32,24
PM - 012	16,9	8,/	-31,78	2500	1743,21
PM - 014	0,6	1,3	35,61	450	109,14
PM - 025	1,8	1,/	-1,52	190	188,78
PM - 030	2,3	2.5	2,97	260	240,02
PM - 032	1,9	1,5	-12,26	160	181,64
PM - 036	0,3	0,4	9,95	50	38,60
PM - 042	2,8	3,2	6,32	120	299,41
PM - 005	0,1	0,1	9,18	50	12,55
	0,6		6,41	 ეი	68,58
PIM 040	0,6	0,6	1,09	20	69,97
	0,8		7,27	00	90,30
PIM 000	2,0	2,2	5,68	8U 70	208,20
FIVI - U20	1,9	2,3	1,12	/U	210,85
FIM - 029	2,2	2,6	b,//	00	236,/8
EM 042	0,5	0,0	0,21	20	00,00
DM 054	0,2		10,23	ىن 10	20,02
FIVI-004	I U.J	I U.4	10,94	I IU	41.74

11.3 Apéndice C

Curvas de calibración utilizadas para la cuantificación de las especies analizadas





Concentración	
(ppm)	Intensidad
0,1	0,010
0,6	0,056
1,25	0,100
2,5	0,223
LD	0,263



Intensidad
0,005
0,04
0,107
0,236
0,156