

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUIMICA



**ESTUDIO HIDROGEOQUÍMICO DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL
SECTOR ESTE DE LA SUB-CUENCA DEL RÍO ZUATA DEL ÁREA
JUNIN DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO**

Trabajo especial de grado presentado ante la
ilustre Universidad Central de Venezuela, por
el Br. Ender E. Urrutia V, como requisito para
optar el título de Licenciado en Geoquímica.

CARACAS, JULIO DE 2009

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: 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, presentado por el Br. Ender E. Urrutia V, 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

Tutor

Prof. Carlos Yáñez

Jurado

Prof. Paulino Betancourt

Jurado

AGRADECIMIENTOS

Gracias Señor Dios, siempre te he tenido presente y nada me ha faltado, grande es tu misericordia. Bendito seas por siempre Señor.

Quisiera empezar por agradecer a la vida que me dio la fortuna de tener dos padres y dos madres, (Emiliano y Pedro), (Encarnación y Wencia); gracias por existir y hacerme grande, a mi adorada abuela Paula, te quiero mucho vieja eres mi luz protectora, mis logros son también de ustedes, se los dedico. A mi hermano Eder; viéndote crecer he aprendido mucho de ti, a mis hermanas (Noika, Mariuska, Mariela, Mariangel y Noira), son maravillosas las quiero mucho. A toda mi familia, también mil gracias.

A la familia Carvallo Salazar, gracias por abrirme las puertas de su casa, a Oscar, Eduardo y David por recibirme como un hermano más, a la Sra Nélica su cariño de madre me dio siempre esa fortaleza para avanzar; son ustedes mi familia aquí en Caracas.

Quiero agradecer profundamente a esa gran amiga la Prof. Caribay Urbina, quien se convirtió en ese impulso necesario este último año de mi carrera, mil gracias..!. Al Prof y tutor, Ramón Montero gracias por confiar en mi trabajo, seguiremos venciendo camarada.

A todos mis compañeros de la licenciatura son un excelente grupo, sobre todo cuando salir de campo se trata, jajaja aaa...!. A ese gran amigo, Geomar que al igual que yo un día llegamos de los Andes a sobrevivir en esta Caracas (selva de cemento), compartimos los duros momentos que implica estar lejos de casa. A mis panas de la residencia, sin duda somos ejemplo de buena convivencia.

Siempre se ha dicho que un buen hombre debe ir acompañado de una buena mujer, yo tuve la fortuna de tener a dos grandes mujeres como mis compañeras de tesis, gracias Sinaí y Joselin siempre estuvieron allí para que me tomara las cosas con calma, las quiero mucho y siempre las recordaré.

Finalmente agradezco al ICT, IZT de la UCV, por permitirme trabajar en sus laboratorios, y al convenio PDVSA-UCV y a su proyecto. Gracias Universidad Central de Venezuela eres grande, pero necesario es vencer las sombras que aún te cubren.

Si alguien se me escapa, no se preocupen los tengo siempre presente y eso es lo que vale.

A todos, un dios se los pague...!

RESUMEN

El presente trabajo de investigación consistió en realizar un 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.

Para alcanzar los objetivos propuestos, se realizó la determinación de la concentración de las especies químicas mayoritarias Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , y SiO_2 (sílice disuelta); y la determinación teórica de HCO_3^- . Este trabajo se llevó a cabo mediante el análisis de 15 muestras de aguas subterráneas, que fueron captadas en el marco del proyecto; "Evaluación Sistemática de las Condiciones Socio-ambientales del área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco". Estas determinaciones fueron hechas en el laboratorio, mediante las técnicas de Espectrometría de Absorción Atómica y espectrometría de emisión atómica inductivamente acoplado a plasma (ICP) Los resultados fueron validados con el correspondiente balance de cargas, y las relaciones de conductividad de campo frente a conductividad ideal, y de aniones contra cationes.

A fin de facilitar la interpretación de los resultados, fueron empleadas una serie de herramientas geoquímicas como; relaciones interiónicas, distribución espacial, diagrama de Gibbs y diagrama de Piper, que permitieron establecer la existencia de tres tipos de aguas en la zona de estudio a saber: ($\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$), ($\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$) y una tipo ($\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^-$). Así mismo las herramientas empleadas en la caracterización geoquímica evidenció que la composición química de estas aguas está controlada entre otros, por procesos de precipitación y disolución de sales evaporíticas.

Los resultados obtenidos permiten establecer, que algunos de los factores que controlan la composición química de las aguas subterráneas son el clima, la interacción agua-medio poroso y el tiempo de residencia. Las condiciones de aridez de la zona de estudio y la relación evapotranspiración > precipitación le suministran condiciones particulares de recarga, almacenamiento y descarga de los acuíferos de la zona.

INDICE

Contenido	Página
INTRODUCCIÓN _____	1
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA _____	4
Ciclo hidrológico _____	4
Aguas subterráneas _____	5
Características e importancia de las aguas subterráneas _____	6
Composición de las aguas subterráneas _____	7
Caracterización química de las aguas subterráneas _____	8
Interacción de las aguas subterráneas con diferentes tipos de roca _____	12
• Aguas subterráneas y rocas sedimentarias _____	12
• Aguas subterráneas, rocas ígneas y rocas metamórficas _____	12
Relaciones geología-geomorfología-composición de las aguas subterráneas. Tiempo de permanencia _____	13
Clasificación de las aguas subterráneas por su origen y tiempo de contacto con el acuífero _____	14
• Según su origen _____	14
• Según su composición química _____	16
• Según los sólidos disueltos totales (SDT) _____	18
Factores que controlan la composición química de las aguas subterráneas _____	19
• Clima _____	19
• Topografía _____	20
• Litología _____	20
• Actividades antrópicas _____	21
Fenómenos modificadores de la composición química de las aguas subterráneas _____	22

• Reducción de Sulfatos _____	22
• Intercambio Iónico _____	23
• Fenómenos de Oxidación-Reducción _____	23
Antecedentes _____	24
• Internacionales _____	24
• Nacionales _____	31
Área de estudio _____	34
• Marco geológico _____	36
METODOLOGÍA _____	41
• Etapa pre-campo _____	41
• Etapa de laboratorio _____	43
✓ Determinación de la concentración de especies mayoritarias, Na ⁺ ,K ⁺ ,Mg ²⁺ ,Ca ²⁺ y sílice disuelta _____	43
✓ Determinación de la concentración de aniones Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , y SO ₄ ²⁻ _____	44
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS _____	46
Validación de los resultados obtenidos _____	46
• Balance iónico y relación de cationes contra aniones _____	46
• Relación de conductividad de campo contra conductividad ideal _____	48
Caracterización geoquímica _____	50
• Parámetros fisicoquímicos _____	51
• Sólidos disueltos totales _____	56
• Sílice disuelta _____	58
• Especies mayoritarias _____	61
▪ Sodio _____	61
▪ Potasio _____	63
▪ Calcio _____	65
▪ Magnesio _____	67
▪ Bicarbonato _____	69
▪ Cloruro _____	72

▪ Sulfato _____	73
▪ Nitrato _____	76
Diagrama de Piper _____	77
Procesos controladores de la composición química del agua subterránea _____	80
• Intercambio iónico _____	82
• Disolución de silicatos, aluminosilicatos y rocas carbonatos _____	85
Proceso de evaporación y precipitación de sales _____	89
• Precipitación atmosférica _____	89
• Precipitación y evapotranspiración _____	91
Calidad de las aguas captadas en la zona este de la sub -cuenca del río Zuata del área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco _____	94
CONCLUSIONES _____	100
RECOMENDACIONES _____	101
BIBLIOGRAFÍA _____	102
APÉNDICES _____	106
Apéndice 1 _____	106
Apéndice 2 _____	108
Apéndice 3 _____	110
Apéndice 4 _____	114
Apéndice 5 _____	115
Apéndice 6 _____	117

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Ciclo hidrológico _____	5
Figura 2. Diagrama de Piper _____	17
Figura 3. Diagrama de Stiff _____	18
Figura 4. Mapa de ubicación de la zona de estudio área Junín de la FPO _____	35
Figura 5. Estrato del mapa geológico de Venezuela donde se muestra el polígono del área estudiada y las formaciones geológicas que la componen _____	37
Figura 6. Tabla de correlación de la cuenca oriental de Venezuela _____	38
Figura 7. Distribución espacial de los puntos de muestreo en la zona de estudio _____	42
Figura 8. Representación gráfica del error porcentual del balance iónico de las muestras de agua subterránea de la zona de estudio _____	47
Figura 9. Relación del balance iónico entre aniones y cationes _____	48
Figura 10. Relación entre la conductividad de campo y conductividad ideal _____	49
Figura 11. Caja gráfica del pH _____	51
Figura 12. Mapa de distribución espacial del pH _____	52
Figura 13. Caja gráfica de conductividad _____	53
Figura 14. Mapa de distribución espacial de conductividad _____	54
Figura 15. Fragmento del mapa geológico de Venezuela mostrando la litología que domina en la zona de estudio _____	55
Figura 16. Caja gráfica de los sólidos totales disueltos _____	56
Figura 17. Mapa de distribución espacial de los sólidos totales disueltos _____	57
Figura 18. Caja gráfica de la sílice disuelta _____	59
Figura 19. Mapa de distribución espacial de sílice disuelta _____	60

Figura 20. Caja gráfica para el Na^+ _____	61
Figura 21. Mapa de distribución espacial de Na^+ _____	63
Figura 22. Caja gráfica para el K^+ _____	64
Figura 23. Mapa de distribución espacial de K^+ _____	65
Figura 24. Caja grafica para el Ca^{2+} _____	66
Figura 25. Mapa de distribución espacial de Ca^{2+} _____	67
Figura 26. Caja gráfica para el Mg^{2+} _____	68
Figura 27. Mapa de distribución espacial de Mg^{2+} _____	69
Figura 28. Caja gráfica para el HCO_3^- _____	71
Figura 29. Mapa de distribución espacial del HCO_3^- _____	71
Figura 30. Caja gráfica para el Cl^- _____	72
Figura 31. Mapa de distribución espacial del Cl^- _____	73
Figura 32. Caja gráfica para el SO_4^{2-} _____	74
Figura 33. Mapa de distribución espacial del SO_4^{2-} _____	75
Figura 34. Caja gráfica para el NO_3^- _____	76
Figura 35. Mapa de distribución espacial del NO_3^- _____	77
Figura 36. Diagrama de Piper para las muestras captadas _____	78
Figura 37. Mapa de distribución espacial de los tipos de agua _____	79
Figura 38. Relación molar de HCO_3^- entre conductividad de campo _____	80
Figura 39. Diagrama de Gibbs usado para identificar procesos controladores de la composición química del agua _____	82
Figura 40. Relación molar entre (Na^++K^+) y $(\text{Na}^++\text{K}^++\text{Ca}^{2+})$ _____	83
Figura 41. Relación molar entre $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-)$ y $(\text{K}^++\text{Na}^+-\text{Cl}^-)$ _____	83

Figura 42. Relación molar entre $(Ca^{2+}+Mg^{2+}-SO_4^{2-}-HCO_3^-)$ y $(K^++Na^+-Cl^-)$ sin considerar la muestra <i>M2</i> _____	84
Figura 43. Relación molar de HCO_3^- entre $(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+)$ _____	86
Figura 44. Relación molar de HCO_3^- entre $(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+)$ sin considerar la muestra <i>M2</i> _____	86
Figura 45. Relación molar de Ca^{2+} entre HCO_3^- _____	88
Figura 46. Relación molar de Na^+ entre HCO_3^- _____	88
Figura 48. Precipitación media mensual _____	91
Figura 49. Balance hídrico zuata _____	92

INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1: Porcentaje de precipitación _____	89
Tabla 2: Porcentaje de precipitación media mensual _____	90
Tabla 3: Valores de parámetros climáticos de la región de Zuata _____	93
Tabla 4: Valores de concentración de elementos trazas (mg/L) para aguas Subterráneas _____	95
Tabla 5: Valores de coliformes totales y fecales _____	96
Tabla 6: Valores de concentración de elementos trazas (mg/L) para muestras de agua de río y morichal _____	97
Tabla 7: Ubicación y parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua subterránea estudiadas _____	106
Tabla 8: Ubicación y parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua superficiales estudiadas _____	107
Tabla 9: Concentraciones de cationes, sílice disuelta y SDT para cada muestra _____	108
Tabla 10: Concentraciones de aniones, para cada muestra _____	109
Tabla 11: Datos del balance iónico _____	110
Tabla 12: Valores de conductividad ideal y de campo _____	111
Tabla 13: Conductividad iónica específica a 25°C _____	113
Tabla 14: Limite de determinación _____	114
Tabla 15: Principales aportes de las especies catiónicas a las aguas de la zona este de la sub-cuenca del río Zuata _____	119
Tabla 16: Contribución litológica de bicarbonato a partir de la hidrólisis de los principales minerales formadores de roca de la zona este de la sub-cuenca del río Zuata _____	120

INTRODUCCIÓN

La interacción entre la atmósfera, la biósfera, la litósfera y la hidrosfera determinan una variedad de procesos químicos y físicos, donde cada uno de estos son responsables de las características fisicoquímicas de la carga disuelta de los ríos y sus sedimentos, influyendo a su vez en la composición química de las aguas, tanto superficiales como subterráneas.

Las aguas subterráneas son el resultado de la infiltración del agua generalmente meteórica, a través de una formación geológica con características físicas favorables, tales como porosidad y permeabilidad que permiten su transporte y acumulación (Davis y De Wiest, 1971). Cuando las aguas subterráneas interactúan con el sustrato, estas adquieren características químicas propias, que a su vez están controladas por el tiempo de residencia (Montero, 1996).

El agua como recurso esencial para la vida, ha sido y será siempre estudiada en función de lograr la mayor optimización en el uso y preservación de este apreciado recurso natural. Hoy en día ante la clara amenaza de escasez de este recurso debido a su alta demanda, aunado entre otros aspectos al crecimiento de la población, evidencian la importancia de estudiar y conocer la composición química de los sistemas hídricos superficiales y subterráneos. Esto con el fin de aprovechar a plenitud dichos sistemas, además de poder establecer los factores y procesos que probablemente puedan estar controlando la composición de las aguas tanto superficiales como subterráneas.

Quizás uno de los más graves problemas actualmente detectados, es la contaminación de las aguas subterráneas. En el presente, existen importantes estudios que tratan sobre el deterioro de los acuíferos, destacándose los causados por los rellenos sanitarios, las actividades industriales, agrícolas y ganaderas, donde el deterioro de las aguas asociadas a las elevadas concentraciones de NO_3^- es un problema muy común en varias regiones del mundo (Montero, 1996).

Otra fuente de contaminación de aguas subterráneas, se origina por derrames de petróleo y de algunos de sus derivados (Montero, 1996).

En Venezuela, se han hecho estudios hidrogeoquímicos de un importante número de acuíferos de aguas subterráneas, con el objetivo de conocer su composición química, y evaluar los factores y procesos que controlan dicha composición. Entre estos estudios pueden mencionarse el de Hernández (2007), al Sur de Calabozo en el estado Guárico, y el trabajo de Faublack (2008), en los sectores Barbacoas estado Aragua y Cachamas estado Guárico. Actualmente, el estado venezolano realiza un trabajo de investigación asociado con las condiciones socio-ambientales en el área de Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), con el objetivo de conocer el estado actual de conservación de los ecosistemas, entre ellos las aguas subterráneas; así como, las condiciones sociales de los pobladores mediante el desarrollo de una evaluación y caracterización de línea base ambiental en las áreas antes mencionadas.

La faja posee una extensión de 600 Km de Este a Oeste y 70 Km en dirección Norte – Sur, con un área aproximada de 55.314 Km². Esta ha sido dividida en cuatro grandes áreas: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo, que a su vez están segmentadas en 27 bloques, jerarquizados de acuerdo con características técnicas y estratégicas. Como consecuencia de las actividades desarrolladas en la Faja Petrolífera surgen las siguientes interrogantes: 1) ¿Pueden las actividades antrópicas relacionadas a la industria, la agricultura, la ganadería, la doméstica, estar influyendo en la composición de las aguas subterráneas asociadas al sector este de la sub-cuenca del río Zuata del área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco? 2) ¿La interacción agua-roca está controlando la composición de las aguas subterráneas del área antes mencionada?

En este sentido, es posible señalar que un estudio hidrogeoquímico permitirá conocer e identificar los procesos y factores que rigen la composición química de estas aguas subterráneas, donde probablemente puedan estar influyendo, factores externos como la ganadería, la agricultura, la actividad humana, la lixiviación de aguas oxidadas de pozos abandonados; así como por procesos intrínsecos tales como la interacción agua-roca, la posible conexión hidráulica o fallamiento entre el acuífero y la roca sello del yacimiento petrolífero.

Debido a lo anteriormente expuesto, surge el siguiente objetivo general:

- Estudiar hidrogeoquímicamente las aguas subterráneas del sector este de la subcuenca del río Zuata del área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco.

Para ello se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Determinar la concentración de las especies químicas mayoritarias Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , y SiO_2 (sílice disuelta); así como visualizar su distribución espacial.
- Identificar el o los tipos de agua presentes.
- Identificar los procesos y factores geoquímicos que puedan estar controlando la composición de las aguas subterráneas.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La revisión bibliográfica seguidamente desarrollada, abarca aspectos teóricos asociados con el estudio de las aguas subterráneas. Esto con el propósito de tener un mejor sustento conceptual sobre el trabajo de investigación a ser realizado. Tales argumentos teóricos permitirán poder integrar los resultados obtenidos en este proyecto, de manera que se puedan dilucidar e identificar los factores y procesos geoquímicos que controlan la composición de las aguas subterráneas de los bloques.

Ciclo hidrológico

El ciclo hidrológico es un gigantesco fenómeno mundial, impulsado por la energía del sol, en la cual la atmósfera proporciona el nexo vital entre los océanos y los continentes. El agua se evapora hacia la atmósfera desde el océano, y en un grado mucho menor, desde los continentes. Los vientos transportan el aire cargado de humedad, a menudo a grandes distancias, hasta que las condiciones hacen que la humedad se condense en nubes y caiga como precipitación. (Custodio y Llamas, 1984)

La precipitación que cae en el océano ha completado su ciclo y está dispuesta a empezar otro. El agua que cae en el continente, sin embargo, debe completar su camino de vuelta al océano; por consiguiente el agua se está moviendo constantemente entre la hidrosfera, la atmósfera, la litósfera y la biosfera. Una parte del agua se infiltra en el suelo y profundiza en él, luego en dirección lateral, y finalmente, emerge en los lagos, ríos, o directamente en el océano. Esta circulación interminable del suministro de agua de la Tierra, es denominado ciclo hidrológico (Tarbuck, y Lutgens, 2001).

El ciclo hidrológico es un proceso continuo en el que una partícula de agua evaporada del océano vuelve al él después de pasar por las etapas de precipitación y escorrentía superficial o subterránea (figura 1).

A lo largo del ciclo existen múltiples ciclos menores; por ejemplo, una gota de lluvia sobre el continente podría recorrer indefinidamente el ciclo: lluvia-infiltración-evotranspiración-lluvia-infiltración, o, análogamente una partícula de lluvia sobre el mar: lluvia- evaporación-lluvia, evaporación-lluvia (Custodio y Llamas, 1984).



Figura 1. Ciclo Hidrológico

Aguas subterráneas

Un gran porcentaje del agua de precipitación, normalmente se infiltra hacia el subsuelo y luego se desplaza lentamente hasta emerger en ríos, lagos u océanos esto ocurre debido a que el ambiente subterráneo no es “sólido” en absoluto. Este ambiente consta de incontables *poros* diminutos entre los granos de suelo y de sedimentos, así como de estrechas diaclasas y fracturas practicadas en el lecho de la roca. En conjunto, todos estos espacios constituyen un volumen inmenso. Es en estas pequeñas aperturas donde se reúne y se mueve el agua subterránea (Tarbuck, y Lutgens, 2001).

Las aguas subterráneas son el resultado de la infiltración del agua a través de un suelo o roca, que presenta una permeabilidad y porosidad favorable para su transporte y almacenamiento (Montero, 1996). Esto puede ocurrir por el entrapamiento del agua entre los poros de las rocas sedimentarias que a lo largo del tiempo fueron acumuladas allí.

Desde el punto de vista de su origen, el agua subterránea puede ser considerada como una parte del ciclo hidrológico, incluyendo la atmosférica y la superficial (agua meteórica). No obstante, una cantidad menor de agua subterránea puede entrar a formar parte de este ciclo por otros conductos diferentes. Esta agua puede proceder del océano o de las fuentes de agua dulce que a lo largo del correr de los años ha sido mineralizada de una forma típica (Keith, 1973).

Características e importancia de las aguas subterráneas

Según Davis y De Wiest. (1971), aproximadamente las cuatro quintas partes del agua consumida para cualquier fin, excepto para la producción de energía eléctrica y la navegación, proviene de los ríos y lagos. Aun así, la importancia económica que supone hoy en día el aprovechamiento del agua subterránea en el mundo es enorme.

El agua subterránea es preferida generalmente al agua superficial entre otras, por las siguientes razones: 1) el agua subterránea no posee generalmente organismos patógenos ni necesita ser tratada previamente a los usos industriales y domésticos; 2) su temperatura es aproximadamente constante, lo cual es una gran ventaja si se ha de utilizar para intercambios térmicos; 3) generalmente, el agua subterránea no presenta ni turbidez ni color; 4) su composición química es generalmente constante; y 5) los volúmenes de agua subterráneamente almacenada son generalmente mayores que los volúmenes almacenados en superficie, por lo que el abastecimiento a partir de aguas subterráneas no suele verse por lo general, seriamente afectado por las sequías de no muy larga duración.

En la actualidad, el estudio de las aguas subterráneas se caracteriza por poseer una gran importancia que no tenía en tiempos pasados, todo esto debido a la inserción de las mismas en la sociedad moderna, al ser utilizadas en actividades agrícolas, domésticas e industriales (Montero, 1996).

Es por eso que se hace necesario el estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas del sector este de la sub-cuenca del río Zuata del área Junín de la FPO; en función de conocer la composición química de las mismas, así como los factores y procesos geoquímicos que controlan su composición, de manera de optimizar y dar el mejor uso posible a este preciado recurso natural.

Composición de las aguas subterráneas

En el agua subterránea natural, la mayoría de las sustancias disueltas están presentes en estado iónico. Unos cuantos de estos iones se encuentran presentes casi siempre y su suma representa casi la totalidad de los iones presentes, estos son conocidos como los iones fundamentales. Estos iones fundamentales son los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y los cationes Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} (Custodio y Llamas, 1976).

El resto de iones y sustancias disueltas, están por lo general en concentraciones notablemente más pequeñas que los anteriores, estos son llamados iones menores. Estos habitualmente constituyen menos del 1% del contenido iónico total; mientras que, los elementos traza son aquellos que aunque presentes, están por lo general en concentraciones difícilmente medibles por medios químicos usuales. Entre los iones menores más importantes están: NO_3^- , CO_3^{2-} , K^+ , Fe^{2+} , NO_2^- , F^- , NH_4^+ y Sr^{2+} ; suelen estar en concentraciones entre 0,01 y 10 mg/L (Custodio y Llamas, 1976).

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); por lo que la determinación de la composición química puede proporcionar información acerca de las rocas por donde circulan esta agua, su velocidad y dirección de flujo así como la localización de yacimientos minerales (Davis y De Wiest, 1971).

Esta composición química de las aguas, principalmente en acuíferos libres y de poca profundidad, puede ser modificada parcial o totalmente por las actividades humanas tales como: recarga artificial, construcción de represas o embalses, actividades industriales, talas, quemas intensivas, actividades agrícolas y mineras, y contaminación por aguas de desecho (Overgaard, 1984). De esta forma, las contribuciones de las fuentes artificiales creadas por el hombre, se pueden superponer al patrón geoquímico original con un alcance que depende de la magnitud de la intervención (Edmunds, 1985).

Caracterización química de las aguas subterráneas

Cuando se realiza un estudio hidrogeoquímico de aguas subterráneas, está implícito el determinar cuantitativamente la composición química de las mismas, la mayoría de las especies disueltas se encuentran en estado iónico, y la composición química de las aguas subterráneas es expresada comúnmente en función de los iones mayoritarios Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- , y Cl^- . Entre otros a continuación son discutidas las características más resaltantes de estas especies, así como su origen de manera de poder entender su presencia en las aguas subterráneas.

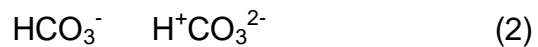
El ión sodio (Na^+) presenta muy elevada solubilidad, es difícil de precipitar, y fácilmente afectado por el cambio de bases. La alta solubilidad, hace que el único proceso de movilización de los compuestos de sodio en aguas naturales sea por intercambio iónico.

En cuanto a su origen, está asociado con la meteorización química de feldespatos, feldespatoides, piroxenos, anfíboles y micas, así como también al lavado de sedimentos de origen marino (Custodio y Llamas, 1976).

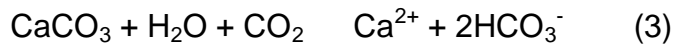
Localmente, el ión Na^+ puede resultar de la disolución de sales como sulfato de sodio, contaminación urbana e industrial o concentraciones del agua de lluvia (Custodio y Llamas, 1976).

El ión calcio (Ca^{2+}) puede formar sales que van desde moderadamente solubles a muy solubles, tal es el caso de minerales como la calcita ($CaCO_3$), yeso ($Ca_2H_2SO_4$), y dolomitas ($CaMg(CO_3)_2$) entre otros, por lo que fácilmente puede precipitar como carbonato de calcio. Su comportamiento químico está muy asociado a los iones carbonatos y bicarbonatos en muchas aguas naturales, pudiéndose disolver o precipitar con facilidad al cambiar el pH o la presión parcial del CO_2 (Custodio y Llamas, 1976).

Las reacciones que ocurren dentro del equilibrio CO_2 y H_2O pueden describirse de la forma siguiente:



Mientras que la disolución de la calcita, puede ser expresada como:



Esto es, si el CO_2 se encuentra en altas concentraciones en el agua, el carbonato se disociará hasta que el mismo se equilibre. Ahora si el pH aumenta, la relación entre los iones carbonato y bicarbonato aumentará y entonces comenzará a precipitar el carbonato de calcio. El origen o presencia de Ca^{2+} está asociado a la disolución de estos minerales, meteorización de feldespatos y otros silicatos cálcicos (Custodio y Llamas, 1976).

Particularmente el ión magnesio (Mg^{2+}) presenta propiedades geoquímicas similares al ión Ca^{2+} , pero es más soluble y más difícil de precipitar. Las concentraciones más frecuentes de Mg^{2+} en agua varían entre 1 y 40 mg/L. Está presente en solución a causa de la disolución de silicatos magnésicos y ferromagnesianos, como también de dolomitas y calizas. Aunque también pueden localmente asociarse con la disolución de evaporitas magnésicas como la carnalita y la kaiserita, entre otras (Custodio y Llamas, 1976).

El ión K^+ presenta una solubilidad muy elevada, por lo que no puede ser movilizado del agua sino a través de los fenómenos de selección e intercambio iónicos o por precipitación, como consecuencia de una fuerte evaporación (Davis y De Wiest, 1971).

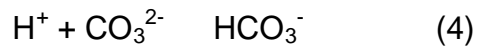
Las fuentes comunes de K^+ en las aguas, suelen estar constituidas por los productos que se forman en la descomposición meteórica de la ortoclasa, microclino, biotita, leucita y nefelina, presente en las rocas ígneas y metamórficas. Las aguas subterráneas que percolan en el interior de depósitos de evaporitas pueden llegar a contener grandes concentraciones de K^+ como resultado de la disolución de la silvina y del nitrato potásico (Davis y De Wiest, 1971).

En cuanto a las especies aniónicas, el ión SO_4^{2-} es una especie mayoritaria en agua natural, generalmente presente en forma de sales solubles hasta prácticamente insolubles. Entre los compuestos más comunes el sulfato de bario ($BaSO_4$) es el menos soluble (Davis y De Wiest, 1971).

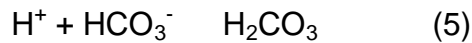
La presencia del SO_4^{2-} en el agua, puede ser debido a la disolución de los minerales sulfatados contenidos en las rocas sedimentarias, tal es el caso de las arcillas orgánicas que pueden proporcionar grandes cantidades de sulfatos mediante la oxidación de la piritita (FeS_2) (Davis y De Wiest, 1971).

Mientras que, la presencia de CO_3^{2-} y HCO_3^- en las aguas subterráneas está profundamente relacionada con el CO_2 gas y con el CO_2 disuelto; así mismo, el pH va a estar fuertemente controlado por la presencia de ambas especies, aunque existen otros iones en solución que influyen sobre el pH. Estas especies iónicas carbonatadas están entre los principales constituyentes de la alcalinidad del agua (Davis y De Wiest, 1971).

La disolución de los iones HCO_3^- en CO_3^{2-} ocurre a un valor de $pH > 8,2$; por debajo de este valor la mayoría de los iones CO_3^{2-} se asocian al hidrógeno para dar lugar a los iones de HCO_3^- .



Cuando el pH < 4,5 los iones de HCO_3^- pasan a moléculas de ácido carbónico.



Las concentraciones de HCO_3^- en aguas subterráneas suelen estar comprendidas entre 50 y 400 mg/L (Davis y De Wiest, 1971).

Por su parte, *el ión Cl⁻* es uno de los constituyentes más importantes en las aguas naturales. La mayor parte del Cl^- presente en las aguas subterráneas, suelen proceder de las cuatro fuentes siguientes: agua marina de sedimentación, atrapada en el interior de los sedimentos; disolución de sal común; por concentración por evaporación de los Cl^- existente en las aguas de lluvia y nieve; y por la disolución de las partículas de material sólido existente en la atmósfera (Davis y De Wiest, 1971).

Las aguas subterráneas pocos profundas de las regiones lluviosas, contiene por lo menos 30 mg/L, mientras que en las zonas áridas presentan concentraciones superiores a 1000 mg/L (Davis y De Wiest, 1971).

Finalmente, *la sílice disuelta (SiO_2)* ocupa el cuarto o quinto lugar entre las especies químicas disueltas más abundantes. La falta de movilidad del silicio se debe al bajo índice de solubilidad de ciertos silicatos naturales y a la relativamente baja solubilidad en agua de todos los compuestos silicoclasticos (Davis y De Wiest, 1971).

El silicio no existe en estado libre sino que es encontrado en la forma SiO_2 y silicatos complejos. Las aguas subterráneas presentan concentraciones de SiO_2 entre 5 y 40 mg/L. Esto refleja la baja solubilidad de los minerales de arcilla, los feldspatos, del cuarzo y de otros silicatos minerales corrientes (Davis y De Wiest, 1971).

Interacción de las aguas subterráneas con diferentes tipos de roca

Normalmente las aguas subterráneas están en constante interacción con los sustratos rocosos que conforman el acuífero, a menos que haya una influencia más significativa de cualquier actividad antrópica, tales como: la ganadería, la agricultura, o las actividades domésticas e industriales. Los fenómenos y factores que modifican o controlan la composición química de las aguas subterráneas es la interacción agua-roca. Es por eso que en esta sección serán revisados algunos aspectos teóricos de los sólidos disueltos que pueden ser aportados por los diferentes tipos de roca.

Aguas subterráneas y rocas sedimentarias

En los ambientes sedimentarios el agua subterránea forma un sistema que no es hidráulicamente continuo, ya que el movimiento del agua se realiza a través de materiales que presentan permeabilidad diferencial. Generalmente se encuentran capas permeables que alternan con estratos relativamente impermeables, encontrándose de esta manera una gran cantidad de acuíferos libres y confinados (Le Grand y Pettyjohn, 1981).

Las rocas sedimentarias al ser normalmente más porosas, son capaces de aportar más sales y más rápidamente que las rocas ígneas y metamórficas, por lo menos inicialmente antes de haber sufrido un proceso de lavado interno (Custodio y Llamas, 1976).

Aguas subterráneas, rocas ígneas y rocas metamórficas

Estos tipos de rocas en su mayoría son consolidadas e impermeables, por lo que presentan baja porosidad primaria. Debido a ello su porosidad es en su mayoría secundaria, resultante de los procesos erosivos y de las fuerzas geológicas internas, lo que permite que el agua fluya y se almacene a través de ellas en grietas y fracturas (Davies y De Wiest, 1971).

En los lugares en los que estas rocas se encuentran sometidas a grandes presiones climáticas, la meteorización es intensa creando así condiciones adecuadas para la infiltración y acumulación de agua subterránea (Mack y Schmidt, 1981).

Un objetivo perseguido por muchos geoquímicos e hidrogeólogos ha sido el de establecer una relación entre facies geológicas y composición de las aguas subterráneas o facies hidrogeoquímicas. Aunque indudablemente existe una relación, en ella intervienen muchos otros factores, varios de ellos de origen externo, como los correspondientes a la composición iónica del agua de lluvia y a la evaporación y precipitaciones en el suelo. 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 (Custodio y Llamas, 1976).

En general, puede señalarse que las aguas de terrenos kársticos son bicarbonatadas cálcicas ($\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$) o cálcicas magnésicas ($\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$); las de terrenos con lechos de yeso son sulfatadas cálcicas; las de terrenos formadas por granito o granito alterado (meteorizado), son bicarbonatadas sódicas y cálcicas; las de terrenos sedimentarios de origen marino algo arcillosos, son cloruradas sódicas con escaso calcio y magnesio; y las de terreno sedimentario de origen continental algo arcillosos son bicarbonatadas cálcicas (Custodio y Llamas, 1976).

Relaciones geología-geomorfología-composición de las aguas subterráneas y tiempo de permanencia

Custodio y Llamas (1976) establecieron que la geología y la 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 la cantidad de agua de recarga profunda. Todo ello conduce a la creación de sistemas de flujos locales y regionales, con líneas de corrientes que difieren unas de otras notablemente en cuanto a recorrido y profundidad, por lo tanto, en tiempos 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. Ello explica que manantiales próximos en un mismo sistema acuífero puedan diferir notablemente en la composición del agua, a pesar de circular por el mismo tipo de roca; así mismo pueden existir caracteres comunes que se pondrían de relieve, estudiando algunas relaciones iónicas características convenientemente seleccionadas o mediante el uso de diagramas, pero la observación de un único ión o característica química, o de solo unos pocos, suele ser insuficiente para poner de manifiesto esas relaciones, por lo que es frecuente que se consideren como totalmente diferentes aguas del mismo origen, circulando por el mismo acuífero, pero con trayectos distintos. (Custodio y Llamas, 1976).

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

Las aguas subterráneas pueden clasificarse atendiendo a varios criterios, entre ellos: origen, composición química y sólidos totales disueltos.

Según su origen:

Según su origen las aguas subterráneas pueden clasificarse como: meteóricas, connatas o fósiles, magmáticas, marinas, metamórficas y juveniles. (White 1957).

- Aguas meteóricas:

Prácticamente toda el agua de la tierra, es meteórica pero solo se considera como tal la que actualmente interviene en el ciclo del agua, y no la que accidentalmente ha sido separada de él. Su composición está influida principalmente por el agua de infiltración y la del material litológico del acuífero (Custodio y Llamas, 1976). Estas aguas son derivadas de lluvia, nieve e inclusive a partir de cuerpos de aguas superficiales que percolan hacia el acuífero.

Generalmente, son aguas con bajas concentraciones iónicas, cuya composición está controlada por las aguas superficiales y por las formaciones geológicas por las cuales estas circulan y percolan.

Evidencias sobre la base de isótopos estables indican que las aguas meteóricas pueden percolar grandes profundidades, hasta 10 Km (White, 1957).

- Aguas connatas o fósiles:

Son aguas atrapadas en el terreno, que permanecen en él durante miles de años. Son aguas en general muy salinas, pues el contacto con el terreno es muy prolongado. Muchas aguas fósiles son en realidad una mezcla de verdaderas aguas fósiles y aguas meteóricas (Custodio y Llamas, 1976). Las aguas connatas son aquellas que fueron atrapadas durante el proceso de sedimentación y no han tenido contacto con la atmósfera en mucho tiempo. Frecuentemente son salobres, enriquecidas en I^- , B, SiO_2 , Ca^{2+} y N_2 combinado; sin embargo, las concentraciones de SO_4^{-2} y Mg^{2+} son bajas respecto al agua de mar, su origen es generalmente marino (White, 1957).

- Aguas magmáticas:

Son aguas que se desprenden de las emisiones de lava y gases volcánicos. Estas frecuentemente pueden ser de tipo clorurado sódico (Na^+-Cl^-), con concentraciones anormalmente elevadas de Li^+ , F^- , SiO_2 , B, S^{2-} , CO_2 , y bajos en I^- , Br^- , Ca^{2+} , y NO_3^- , o NH_4^+ (Davis y De Wiest, 1971)

- Aguas marinas:

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

- Aguas metamórficas:

Las aguas metamórficas han sido definidas como aquellas asociadas a las rocas durante su metamorfismo. Generalmente tienen elevadas concentraciones de CO_2 de combinación, de I^- , y B^- , así como bajas concentraciones de Cl^- (White, 1957).

- 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, como lo demuestra su elevada concentración en tritio (T) (Custodio y Llamas, 1976).

Según su composición química:

Como fue mencionado anteriormente, existe una relación entre la geología - geomorfología y la composición química de las aguas subterráneas, así como también entre los factores antrópicos y geoquímicos con la mineralogía de los acuíferos. En este sentido la interacción entre estos factores, generan diferentes tipos de agua.

Unos de los primeros sistemas creados para clasificar las aguas, tanto superficiales como subterráneas, basándose en su composición química es el diagrama de Piper (figura 2). Este diagrama está compuesto de dos diagramas triangulares que permite representar el porcentaje en meq/L de los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y aniones Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} respectivamente; así como, de un romboedro central, que permite expresar el carácter químico del agua, en función de las concentraciones relativas de sus constituyentes, a través de la proyección de los dos puntos obtenidos durante la proyección de los iones en los triángulos (Piper, 1994).

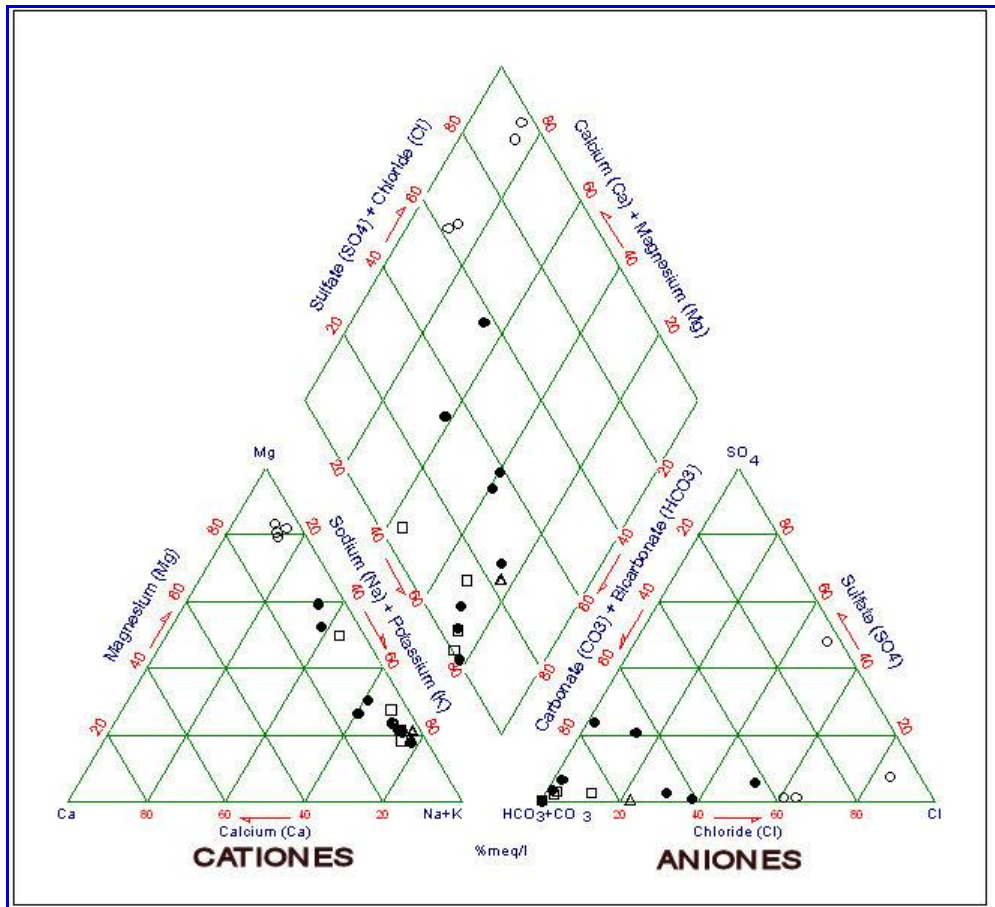


Figura 2. Diagrama de Piper

De igual forma existe otra manera gráfica de expresar o clasificar las aguas subterráneas en función de su composición química. En este sentido, Stiff (1951) planteó un sistema gráfico que permite generar diagramas poligonales, que consisten en tomar sobre semirrectas convergentes o paralelas, segmentos proporcionales a cada ión y al unir los extremos es obtenido un polígono (figura 3). Sobre cada semirrecta se toma un ión o bien un catión y un anión simultáneamente. La forma de la figura resultante será el reflejo del tipo de agua (Custodio y Llamas, 1976).

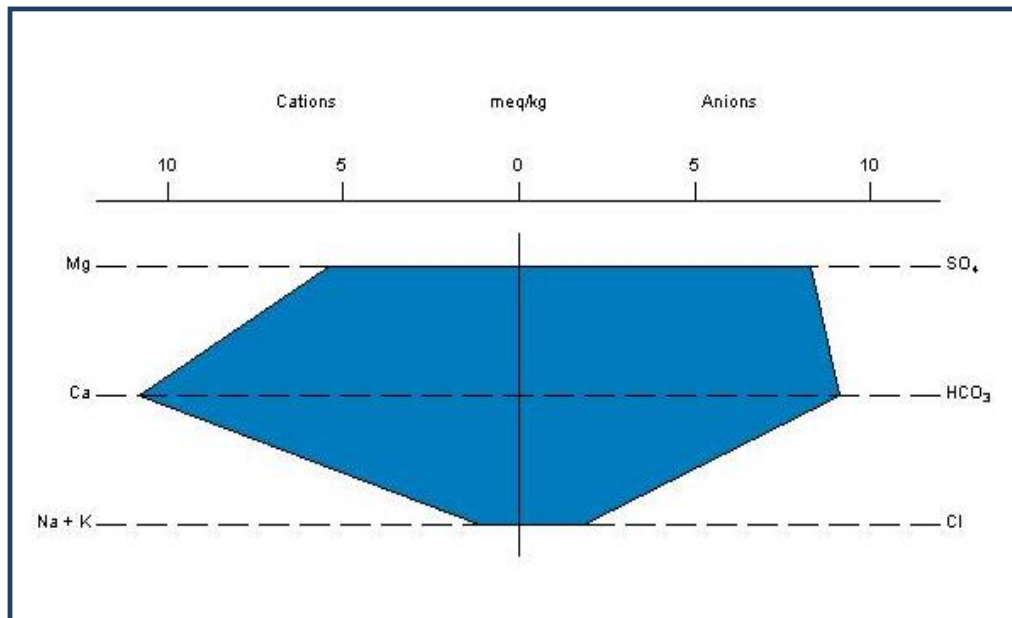


Figura 3 del Diagrama de Stiff

Según los sólidos disueltos totales (SDT)

Hem (1985) estableció la clasificación de las aguas atendiendo a los SDT, agrupándolas en diferentes tipos, a saber:

- Salmueras: son aquellas con salinidades mayores que el promedio del agua del mar, con concentraciones de los SDT mayor de 35.000 mg/L.
- Salinas: referido a aquellas aguas con concentraciones entre 10.000 y 35.000 mg/L, en sólidos disueltos totales
- Salobres: las cuales presentan concentraciones de SDT entre 1.000 y 10.000 mg/L.
- Dulces: posee concentraciones menores a 1.000 mg/L, en sólidos disueltos totales.

Factores que controlan la composición química de las aguas subterráneas.

Las aguas subterráneas se encuentran involucradas en un sistema bien dinámico, que abarca desde el origen, circulación, interacción de estas con el medio rocoso y finalmente su acumulación o entrapamiento para la formación de acuíferos. Todo esto supone una serie de factores físicos y químicos que controlan la composición de esta agua, que a continuación serán reseñados.

a. Clima

El agua de lluvia normalmente aporta sales que pasan al terreno con el agua de infiltración. Esta agua ocupa total o parcialmente los poros del suelo y en él tiene oportunidad de disolver anhídrido carbónico y ácidos húmicos procedentes de la descomposición de la materia orgánica.

Si la pluviometría es mayor que la evapotranspiración, existe un lavado continuo del suelo y todas las sales que este aporta pasan a los acuíferos subyacentes. Si la evapotranspiración real es mayor que la pluviometría, el agua de lluvia no alcanza a los acuíferos subyacentes y las sales aportadas por ella misma o tomada de la parte superior del terreno, se acumulan en el mismo pudiendo llegar a formar potentes costras (Custodio y Llamas, 1976).

Es frecuente que durante ciertas épocas del año, la evapotranspiración potencial sea mayor que la pluviometría, en esos períodos de tiempo no se produce recarga alguna y las sales aportadas por la lluvia se acumulan en el suelo. En la época húmeda se puede producir recargas, pues hay sobrantes de agua después de reconstruir la reserva de humedad del suelo. Las primeras fracciones de esa infiltración pueden ser notablemente más salinas que las siguientes, debido al lavado de las sales solubles depositadas en la época seca precedente.

Así puede justificarse las variaciones en la salinidad del agua de recarga de un año a otro, según sea la pluviometría anual, estas variaciones son más acusadas en clima desértico y semidesértico (Custodio y Llamas, 1976).

b. Topografía

La topografía condiciona la circulación del agua subterránea y la distribución de las áreas de recarga y descarga de una región en particular. Esto se puede explicar a través de sistemas de flujos subterráneos locales y regionales, con líneas de corrientes que difieren notablemente unas de otras en cuanto a recorrido y profundidad (Custodio y Llamas, 1976).

Los sistemas de flujo subterráneo locales, tienen un recorrido relativamente corto, el tamaño de área de recarga es mucho mayor con respecto al volumen de agua en el acuífero y está ubicada en los altos topográficos; mientras que el área de descarga está en los bajos topográficos. Debido a que el agua tiene un menor tiempo de contacto, su mineralización es de menor grado y la temperatura es cercana a la temperatura media anual del aire (Fetter, 1994).

Por el contrario, los sistemas de flujo subterráneo regionales tienen un recorrido más largo (cientos de Km), el área de recarga es bastante pequeña en relación al volumen de agua almacenada en esa región del acuífero, la circulación de agua es lenta y profunda, y el tiempo de contacto con el sustrato rocoso es mayor por lo que esta agua presenta una mayor mineralización y temperatura debido al gradiente geotérmico (Fetter, 1994).

c. Litología

A medida que las aguas subterráneas atraviesan una formación geológica particular, adquieren los componentes solubles del suelo, además conforme estas aguas profundizan a través de grietas y poros de lecho de roca subyacente, disuelven más materia mineral (Fetter, 1994).

La disolución ocurre cuando las moléculas de agua entran en contacto con los minerales, debido a que su polaridad altera la fuerza de atracción existente en la red cristalina del mineral, liberando así los iones a la solución, esto afecta a las sales más solubles tales como de Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , ya que están retenidos débilmente por la estructura silicatada pasando con facilidad el agua, dejando un

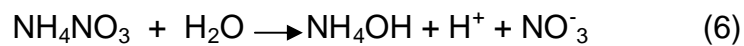
esqueleto cristalino que opone una resistencia al progreso de la disolución y que puede llegar a frenarla, protegiendo así el interior de los cristales (Custodio y Llamas, 1976).

d. Actividades antrópicas

Definitivamente la composición de las aguas subterráneas influida por las actividades antrópicas se ve afectada, siendo contaminada por actividades externas asociadas al entorno geográfico del acuífero. Estas actividades comprenden, desde la agricultura, la industria, ganadería y la influencia de rellenos sanitarios, entre otros.

La mayoría de los contaminantes de las aguas subterráneas comprenden una serie de materiales orgánicos e inorgánicos, que en algunos casos pueden ser clasificados como peligrosos. Particularmente los fertilizantes y pesticidas, que generalmente contienen NO_3^- , SO_4^{2-} y NH_4^+ , cuyas sales son muy solubles en agua. La disociación de estas sales puede contribuir con el incremento de NO_3^- y SO_4^{2-} en las mismas (Custodio y Llamas, 1976).

Esto puede ser visualizado en las siguientes reacciones:



Los productos de estas reacciones participan a su vez en una serie de reacciones de intercambio iónico que alteran la composición de las aguas subterráneas.

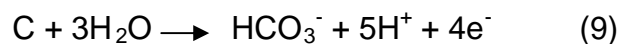
Fenómenos modificadores de la composición química de las aguas subterráneas.

Dentro de la evolución hidrogeoquímica de las aguas subterráneas existen fenómenos que modifican la composición de estas aguas, en muchas ocasiones sin apenas variar el total de miliequivalentes disueltos (Custodio y Llamas, 1976). A continuación se describen los fenómenos modificadores más comunes.

➤ **Reducción de sulfatos**

La reducción de sulfatos consiste en el paso de ión sulfato SO_4^{2-} a un estado inferior de oxidación, en general S^{2-} y a veces S o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Este fenómeno se realiza en ambiente reductor con abundante materia orgánica. Ocurre a través de ciertas bacterias que viven en el terreno, incluso a grandes profundidades y que actúan como catalizadores químicos de una serie de reacciones que en su ausencia no se producen naturalmente con suficiente rapidez. Entre las bacterias reductoras de SO_4^{2-} más importantes está la "*Sporovibrio desulfuricans*", que vive en aguas dulces o pocas saladas (< 30 g/l de ClNa), cuya temperatura óptima está entre 30 y 45°C. La reducción de SO_4^{2-} es en general un proceso más rápido que su aporte por disolución de minerales contenidos en la roca (Custodio y Llamas, 1976).

Las reacciones simplificadas que ocurren durante la reducción de sulfatos, son:



Las aguas subterráneas que han sufrido reducción de sulfatos, frecuentemente tienen olor a sulfhídrico y contienen hierro disuelto, pero no puede tomarse como una regla inequívoca, pues procesos posteriores de oxidación, bacteriana o no, pueden destruir las pequeñas cantidades de S^{2-} , SH_2 , Fe^{2+} sin casi alterar el resto del contenido iónico del agua (Custodio y Llamas, 1976).

➤ **Intercambio iónico**

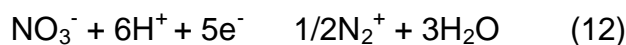
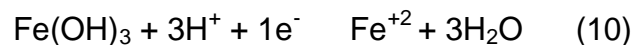
Este fenómeno afecta principalmente a los cationes, por lo que se le denomina por extensión, cambio de bases. Afecta en primera instancia a los cationes Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Esencialmente ocurre en los minerales de arcilla que poseen un grado notable de capacidad de quimisorción. Lo importante de este fenómeno es la interacción de las aguas subterráneas con la fracción arcillosa, ya que esta es la principal vía para que se lleven a cabo los distintos equilibrios de este proceso (Custodio y Llamas, 1976).

➤ **Fenómenos de oxidación - reducción**

Los fenómenos de oxidación – reducción pueden modificar la composición del agua, ya sea poniendo en solución, o precipitando ciertos iones que pueden presentarse en varios estados de valencia. Estos fenómenos son especialmente importantes en relación con la solubilización del hierro y también del manganeso, el cual se comporta de forma similar aunque es mucho menos abundante.

Tanto el hierro, como el manganeso, se pueden disolver en medios reductores, aunque precipitan con mucha facilidad cuando el medio pasa a ser oxidante (Custodio y Llamas, 1976).

Las reacciones redox son productoras o consumidoras de hidrógeno. Seguidamente son mostradas algunas reacciones, que ejemplifican el proceso de oxidación - reducción.



Antecedentes

A nivel mundial y nacional han sido desarrollados trabajos de investigación, en el área de la hidrogeoquímica de aguas subterráneas. En este sentido, a continuación es presentada una breve revisión de algunos de estos trabajos con la finalidad de mejorar la comprensión, sobre el enfoque que en la actualidad se le da a esta área de las ciencias de la tierra.

Internacionales

Campos et al. (1997) realizaron un estudio sobre aguas subterráneas en el área de Jundial, estado de Sao Paulo, Brasil, perteneciente a la Cuenca del Alto Tieté. Esta área se caracteriza por tener una actividad rural en casi toda su extensión, basada fundamentalmente en la producción de frutas de mesa.

El principal objetivo de este estudio fue evaluar el comportamiento del arsénico (As) acumulado en el suelo, debido al uso de pesticidas. Estos autores plantean que este elemento pudo ser desplazado hacia la zona saturada, trayendo como consecuencia la contaminación de los acuíferos.

Campos et al. (1997) concluyen que la movilidad del As en los suelos, depende de factores como el potencial de oxidación-reducción, la mineralogía del suelo, el pH y la presencia de otros aniones, como el fosfato, que compiten con el As en los mecanismos de retención existentes en los componentes mineralógicos del suelo.

Hidalgo y San Julián (2000) se plantearon un estudio para determinar las principales reacciones geoquímicas que controlan la composición de las aguas subterráneas, en un acuífero ubicado en la cuenca Baza al sur de España, así como poder identificar los procesos naturales y antrópicos que puedan estar influyendo. Para lograr estos objetivos contaron con 500 puntos de muestreos en toda la cuenca, sin embargo, para este estudio se analizaron solo 32 muestras, escogidas de forma que fuesen representativas de las condiciones hidrogeológicas e hidroquímicas de la cuenca.

Para cumplir los objetivos, los autores estudiaron la estabilidad de la interacción entre las distintas litologías y el agua, calculando los índices de saturación de la calcita, dolomita y yeso. De igual forma realizaron un cálculo de balance de masas, que les permitió evaluar e identificar la influencia de cualquier otro factor; así mismo se apoyaron en la evaluación de varias relaciones iónicas como $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$, $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, Na^+/Cl^- y $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ de manera de inferir a través del fenómeno de intercambio iónico, el, o los procesos que están controlando la composición de las aguas que son estudiadas.

Los resultados indican que esta agua es del tipo (Ca^{2+} - Mg^{2+} - HCO_3^-), reconociéndose tres procesos; (disolución de (dolomitas, calcitas), disolución de sales evaporíticas y reducción de sulfatos) como los procesos controladores de la composición del agua subterránea.

Sánchez (2000) realizó un estudio hidrogeoquímico del sistema hidrotermal “San Diego de los Baños-Bermejales” en Pinar del río, Cuba. La finalidad de este trabajo fue identificar los procesos geoquímicos que controlan la composición química de las aguas termales presente en esta zona de estudio. Para alcanzar este objetivo, fueron determinadas las concentraciones de especies mayoritarias y minoritarias, a saber: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- y sílice disuelta (SiO_2), mediante métodos de reconocimientos de patrones, balance de masas y diagramas de mezclas.

Sánchez (2000) identificó la presencia de tres facies hidrogeoquímicas, a saber: bicarbonatadas cálcicas (Ca^{2+} - HCO_3^-), bicarbonatadas cloruradas sódicas (Na^+ - HCO_3^- - Cl^-) y sulfatadas cálcicas (Ca^{2+} - SO_4^{2-}). Este autor concluyó que los principales procesos geoquímicos asociados al sistema hidrotermal, son la disolución y precipitación de calcita, albita, dolomita y cuarzo; así como la oxidación de pirita, con reducción parcial de sulfatos y lixiviación de NaCl por evapotranspiración o concentración. Por otro lado, concluye que las aguas de los manantiales de San Diego de los Baños tienen una mineralización superior a 1 g/L y temperaturas por encima de los 30°C; señala además, que posee elementos mayoritarios, minoritarios y gases disueltos que le confieren propiedades minerales.

Lee et al. (2003) realizaron la evaluación de alternativas remediadoras para un acuífero confinado contaminado con petróleo, con la fluctuación del nivel de aguas subterráneas. Esta evaluación se llevó a cabo en un acuífero confinado, compuesto por una capa arenosa de aproximadamente 3 – 3,5 metros de espesor, cubierto por depósitos aluviales. El nivel freático de este acuífero para el momento del estudio, se encontraba cerca de 3 metros debajo de la superficie, pero muestra altas fluctuaciones de hasta 1,5 metros en respuesta a los eventos de precipitación.

Como consecuencia del proceso de contaminación, la zona no saturada del subsuelo y el agua subterránea circulante está muy contaminada con hidrocarburos de petróleo, sobre todo tolueno que ha goteado al parecer de los tanques del almacenamiento .

El objetivo de la evaluación de alternativas es que la limpieza puede lograrse en dos años por el uso combinado de un desagüe de la trinchera y la acción de bombeo para coleccionar el agua subterránea contaminada para el tratamiento, así como un sistema de la inyección aéreo dual para el terreno contaminado.

Para lograr el objetivo los autores se basaron en las consideraciones para tratamiento de suelo, y conservación de aguas, así como los objetivos de la remediación basado en la evaluación de los riesgos, para seleccionar la alternativa remediadora.

Es por eso que analizaron distintas alternativas; entre ellas: métodos de tratamiento de suelo contaminado, tecnologías de tratamiento para aguas subterráneas contaminadas, entre otros.

Los resultados sostienen que la aplicación de las técnicas por separado, logran la remediación pero de manera poco eficiente. Finalmente, los autores sugieren, la combinación de técnicas en la remediación tanto de las aguas como del suelo, para una mayor eficacia y en el tiempo previsto.

Rajmohan y Elango (2004) desarrollaron una investigación con el objetivo de identificar los procesos hidrogeoquímicos, y su relación con la composición química de las aguas subterráneas en un área de las cuencas de los ríos, Palar y Cheyyar al sur de la India.

Las muestras fueron tomadas una por mes, a partir de 43 pozos de agua subterránea en esta zona, desde enero de 1998 de julio de 1999. El procedimiento de muestreo y lo análisis químico se llevaron a cabo según los métodos estándar. En total, aproximadamente 660 muestras de aguas subterráneas que fueron tomadas a partir de pozos de muestreo que representan diferentes formaciones geológicas de esta zona. Parámetros físico-químicos como pH y conductividad fueron medidos directamente en campo. Las muestras fueron analizadas para los principales iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y CO_3^- .

Como herramienta geoquímica que permitiera lograr los objetivos, los autores usaron el diagrama de Gibbs y una serie de relaciones entre iones, con el fin de evaluar los procesos de intercambio iónico, disolución y precipitación, así como la meteorización de silicatos.

Los resultados finales de este estudio sugieren que la composición química de las aguas subterráneas esta principalmente controlado por el mecanismo de mezcla de aguas, meteorización de minerales de silicato que controlan la presencia en solución de iones como; el sodio, calcio, magnesio y potasio en las aguas subterráneas en esta área. En resumen los autores concluyen que la composición química de las aguas subterráneas de esta área, está controlada principalmente por la mezcla de las aguas, la evaporación, el equilibrio mineral, disolución y precipitación, así como por los procesos de intercambio iónico.

Tonetto y Bonotto (2004) plantean un estudio de relaciones hidroquímicas en aguas subterráneas, que percolan a través de sedimentos del Mesozoico y Paleozoico del estado central de Sao Paulo en Brasil, con el objetivo de determinar la composición y calidad de estas aguas. Para ello, colectaron y analizaron químicamente 41 muestras de agua de diferentes acuíferos, tomados en pozos tubulares profundos y dos muestras de agua de manantial.

Durante la fase de campo, *Tonetto y Bonotto (2004)* midieron in situ los parámetros físicoquímicos temperatura, oxígeno disuelto y pH, para cada muestra. Estas fueron separadas en dos alícuotas para la posterior determinación en el laboratorio de

especies minoritarias y mayoritarias, mediante la técnica de espectrometría iónica, mientras que la alcalinidad de las muestras de aguas fue determinada por titulación, utilizando como titulante una solución estándar de ácido sulfúrico.

Los resultados obtenidos por *Tonetto y Bonotto (2004)* le permitieron establecer la diferencia entre las aguas que lixivian sedimentos del Mesozoico, que generalmente son más ácidas y tienen valores más bajos de sólidos totales disueltos, comparado con las aguas que lixivian sedimentos del Paleozoico. En el mismo orden de ideas, mediante el uso de técnicas de análisis geoquímicos como los diagramas de Piper concluyen que la composición de las aguas en su mayoría se debe a mezclas de aguas que lixivian diferentes litologías.

Finalmente, este trabajo mostró la existencia de una significativa correlación entre el NO_3^- , Cl^- , y HCO_3^- , probablemente como producto de la influencia de factores antrópicos.

Jalali (2005) se planteó realizar un estudio hidroquímico con el objetivo de evaluar la composición química de las aguas subterráneas y las principales reacciones geoquímicas que controlan dicha composición, en la zona Hamadan al oeste de Irán. Para lograr el objetivo, se muestrearon 135 pozos durante el año 2000. Los análisis se realizaron 48 horas después de haber tomado las muestras, para determinar los iones mayoritarios como lo son: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- .

Como resultado se obtuvo que los cationes dominantes son; Ca^{2+} , Mg^{2+} , mientras que los aniones dominantes son; SO_4^{2-} y HCO_3^- , con un valor importante de concentración de NO_3^- . Haciendo uso de una herramienta geoquímica como lo es el diagrama de Piper, se identificaron 5 tipos principales de agua como lo son: (Ca^{2+} - HCO_3^-), (Ca^{2+} - SO_4^{2-}), (Mg^{2+} - HCO_3^-), (Mg^{2+} - SO_4^{2-}) y (Na^+ - SO_4^{2-}). Las correlaciones entre varios pares de iones, sugieren que la hidroquímica aguas subterráneas, varía en función de la interacción con las distintas litologías como lo son; (calcita, dolomita, yeso, granito y rocas volcánicas), al igual que los procesos de evaporación.

Otras reacciones como el intercambio catiónico y la erosión y disolución de aluminosilicatos también contribuyen al contenido de Na^+ .

Rao (2005) realizó un estudio en una parte del distrito de Andhra Pradesh, en la India esto; con el objetivo de evaluar y discutir el impacto de la variación estacional de la calidad de las aguas subterráneas en el riego (agricultura) y en la salud humana. Dado a que la agricultura es el principal sustento de la población rural y el agua subterránea es la principal fuente para el uso agrícola y consumo humano. Para ello, el muestreo de agua subterránea, se realizó antes y después de la estación lluviosa, durante tres años a partir de 40 pozos en la zona.

En total fueron colectadas 240 muestras; 2 muestras por cada estación (antes y después de la estación lluviosa), durante 3 años (1999 -2001). Se midieron parámetros físico-químicos como pH, conductividad, sólidos disueltos totales, y se determinaron los iones; Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^- , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^- , NO_3^- y F^- .

Como herramientas geoquímicas para interpretaciones, (Rao, 2005) usó los diagramas de Piper y diagramas de Gibbs que le permitieron identificar los procesos controladores de la composición química del agua. Para este estudio estos diagramas sugieren, que la composición química de las aguas subterráneas está controlada por procesos de evaporación, debido a la influencia de clima semiárido, lentitud de las condiciones de desagüe, interacción roca-agua, y las actividades antropogénicas. Los resultados de los análisis indican que las concentraciones de sólidos disueltos totales están por encima de los valores permitidos para agua potable, además de que el % Na^+ sobrepasa el valor límite para el desarrollo de actividades agrícolas.

Estos valores son consecuencia de la lixiviación de sales de las capas suprayacentes al acuífero que se infiltran en la zona de recarga de las aguas. Finalmente el autor propone un plan de gestión en el área de estudio que permita tener una mejor calidad de las aguas subterráneas para el crecimiento de las plantas, así como para el mantenimiento de la salud humana para el desarrollo sostenible.

Este plan sugiere entre otros aspectos el tratamiento de las aguas subterráneas, para desmineralizar el agua y poder así reducir las concentraciones de sólidos disueltos totales.

Vassolo et al. (2006) realizaron un estudio hidrogeoquímico e isotópico en la zona sureste del Paraguay, incluyendo parte de los Departamentos de Alto Paraná, Caaguazú, Misiones, y Neembucú, así como casi la totalidad de los Departamentos de Itapúa, Caazapá y Guairá.

Dicho estudio fue desarrollado en el marco del proyecto “Sistema Acuífero Guaraní en el Paraguay”, durante el cual se capturaron 68 muestras de aguas subterráneas, provenientes de pozos profundos y 2 de pozos someros; así mismo fueron incluidas 10 muestras de agua superficial.

El estudio incluyó la determinación de los iones Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , y HCO_3^- ; así como de sílice disuelta (SiO_2), y de los elementos elementos traza metálicos Fe, Sn, Mn, Sr. Complementariamente, fueron realizadas las determinaciones de los isótopos deuterio (D), tritio (T), ^{18}O y ^{14}C en 10 pozos profundos, así como en una muestra de agua de río y una de agua de manantial, en estas últimas no fue determinado el ^{14}C .

Con los resultados obtenidos los autores establecieron que en modo general, el agua del acuífero es de buena calidad, presentando una baja contaminación de NO_3^- , aunque destacan que los pozos de la zona de Ciudad Este, presentan altos valores de concentración de F^- debido a contaminación antropogénica.

Por otra parte, los resultados isotópicos además de confirmar los valores hidroquímicos, indican que la recarga se produce con precipitaciones que han sufrido eventos previos de evaporación.

Eckardt et al. (2008) realizaron un estudio en la cuenca semi-árida de Tu Pan, Makgadikgadi, Botswana con el objetivo de mejorar la comprensión sobre este sistema hidrológico, e identificar la fuente de solutos al sistema. Para esta investigación se tomaron varios tipos de muestras que incluyeron muestras de suelo, agua superficial (ríos y lagos), aguas subterráneas, y de salmueras. Cabe destacar que las muestras de agua, fueron tomadas particularmente en el período húmedo; básicamente entre Noviembre de 1999 a Julio de 2000. En el mismo lugar de muestreo fueron medidos parámetros fisicoquímicos como conductividad y pH. La metodología de muestreo fue

llevada de acuerdo a los métodos estándar. Luego de los análisis químicos los resultados indican que la composición de las aguas, guarda relación con la composición de los suelos adyacentes que son infiltrados y lixiviados por las aguas meteoricas una vez comienza la temporada lluviosa. Las aguas se pueden identificar como de tipo ($\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$), y la fuente de solutos y en particular de Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} proviene de la disolución de sales evaporíticas como halita, y de la disolución y precipitación de calcita y dolomita.

Nacionales

Dentro de los estudios hidrogeoquímicos realizados en el país, destacan el desarrollado por **Zambrano (1999)** en la región NO de estado Táchira, con el objetivo de caracterizar geoquímicamente las aguas subterráneas captadas a fin de establecer la relación entre la composición química de las aguas, con las diversas litologías por las cuales estas percolan, a través de los posibles procesos de interacción agua-roca, así como la evolución geoquímica que pudiera estar operando en la zona.

Para cumplir el objetivo, el autor recolectó un total de 34 muestras de aguas subterráneas, distribuidas espacialmente en tres transectas. Simultáneamente, midió en campo los parámetros fisicoquímicos conductividad, pH y T; seguidamente, en la etapa de laboratorio determinó las especies mayoritarias Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- y sílice disuelta (SiO_2), y los elementos traza Fe, Al, Mn, Ba, Sr, Rb, Cu, Ni, Zn, B, Li y Pb.

Los resultados obtenidos, manejados a través de herramientas geoquímicas como los diagramas de Piper, le permitieron a Zambrano (1999) concluir que las aguas estudiadas pueden ser clasificadas como bicarbonatadas cálcicas ($\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$) y bicarbonatadas sódicas ($\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$). Los cationes mayoritarios como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , provienen de procesos de disolución de minerales; mientras que, el SiO_2 procede de la alteración de silicatos, aluminosilicatos y sílice amorfa. Por su parte, el HCO_3^- proviene de aporte atmosférico, de materia orgánica y de especie carbonatadas como la calcita, por otro lado el SO_4^{2-} , NO_3^- y Cl^- están asociados a actividades antrópicas.

Montero et. al. (2002) estudiaron hidrogeoquímicamente las aguas provenientes de siete manantiales termales ubicadas en diferentes localidades de la Cuenca de Falcón, al noreste de Venezuela. El objetivo de este trabajo fue conocer los procesos ocurridos durante la interacción agua-roca. Para alcanzar el objetivo propuesto fueron determinadas las concentraciones de las especies químicas mayoritarias y minoritarias Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , SiO_2 , Sr^{2+} , F^- y elementos traza Fe, Al, Mn, Ba, Cu, Ni, Zn, Li y P cuyos resultados fueron interpretados entre otras herramientas mediante el uso del diagrama de Piper.

Montero et al (2002) concluyen que de las aguas estudiadas, seis muestras son del tipo bicarbonatadas sódicas ($\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$) y una del tipo sulfatada sódica-cálcica ($\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$). Igualmente indican que la composición química de dichas aguas, está controlada por la disolución de la calcita, dolomita, yeso, cuarzo y piritita, incluyendo el aporte de secciones ferruginosas presentes en la zona de estudio. En cuanto al origen de esta agua, evidencia la presencia de aguas meteóricas probablemente mezcladas con aguas marinas fósiles o recientes.

Colmenares (2006) desarrolló un estudio hidrogeoquímico de aguas subterráneas de los acuíferos medio y profundo, de la Formación Las Piedras, en el área de Jusepín -El Furrial, Estado Monagas. A partir de proyectos destinados al mejoramiento de los esquemas de explotación de los yacimientos petrolíferos en la zona, fue identificado un importante paquete sedimentario con gran potencial acuífero en la Formación Las Piedras, es así como a partir de datos disponibles de la composición química, en términos de especies mayoritarias y de los parámetros fisicoquímicos, fue realizado este estudio con el objetivo de establecer el origen de las aguas subterráneas pertenecientes al acuífero de la Formación Las Piedras, así como el de identificar las posibles áreas de recarga del acuífero.

Para cumplir con el objetivo planteado, el autor estableció un diseño metodológico dividido en dos etapas, a saber: etapa de evaluación de la calidad de los datos disponibles y etapa de tratamiento e interpretación de los datos. Los resultados de este estudio permitieron al autor identificar dos facies hidrogeoquímicas, las cuales son:

(1) facies $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^- - \text{Cl}^-$, presente en todo el acuífero; y (2) facies $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{HCO}_3^-$, perteneciente a la arena basal del acuífero profundo. Así mismo, fue observada una tendencia general de aumento en la concentración de Cl^- y SDT con la profundidad dentro del acuífero.

El autor también concluye que el agua presente en estos acuíferos es meteórica, originada a partir de las lluvias que son directamente infiltradas en los afloramientos de la Fm. Las Piedras.

Esta agua infiltrante sufre un proceso de evolución geoquímica desde la zona de recarga, donde las aguas son típicamente $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$, hasta las facies $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^- - \text{Cl}^-$, identificadas en la región de Jusepín-El Furrial, como consecuencia de varios procesos geoquímicos identificados como: (1) meteorización de carbonatos y silicatos; (2) intercambio iónico; (3) aporte de $\text{CO}_2(g)$ in situ, y (4) mezcla con aguas de tipo Na-Cl

Hernández (2007) realizó un estudio geoquímico de un conjunto de muestras de aguas subterráneas captadas al sur de Calabozo, estado Guárico, Venezuela, con la finalidad de identificar los procesos que controlan la calidad química de las mismas. Luego de la medición de los parámetros fisicoquímicos pH, Eh, conductividad, temperatura y alcalinidad, en el laboratorio fueron determinadas las especies químicas mayoritarias Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- y sílice disuelta (SiO_2), mediante las técnicas de absorción y emisión atómica, cromatografía iónica y espectrometría de absorción molecular de UV-visible.

Haciendo uso de las herramientas de interpretación geoquímica, el autor logró identificar tres tipos de agua, a saber: bicarbonatadas cálcicas o magnésicas ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$), bicarbonatadas sódicas ($\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$) y cloruradas sódicas ($\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$). Las relaciones inter-especies indican que los probables procesos que están gobernando la composición química de las aguas, es la interacción agua-roca, a través del intercambio iónico y la disolución de sales evaporíticas formadas durante los eventos de evaporación, lixiviadas hacia el subsuelo durante la precipitación atmosférica.

Igualmente, los factores que controlan la composición química de esta agua están asociados a: la evaporación, la litología, el tiempo y cambios climáticos estacionales.

Faublack (2008) realizó un estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas de los sectores Barbacoas, estado Aragua y Cachamas, estado Guárico, Venezuela con el propósito de conocer los procesos que controlan la composición química de esta agua.

Para lograr este objetivo, Faublack (2008) captó 16 muestras de agua subterránea; simultáneamente midió los parámetros fisicoquímicos pH, potencial redox (Eh), conductividad, temperatura y determinó la alcalinidad. Luego, en el laboratorio conoció la concentración de las especies mayoritarias Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , sílice disuelta (SiO_2) y los elementos traza Fe, Rb, Sr, B, Ba, Cu, Ni, Zn, y Li, usando las técnicas de espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y cromatografía iónica.

Los resultados obtenidos, le permitieron a Faublack (2008), establecer la existencia de dos tipos de aguas en la zona de estudio, a saber: sulfatada magnésica ($\text{Mg}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$) y bicarbonatadas magnésicas ($\text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$). El grupo I correspondiente a las aguas del tipo ($\text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$) se refiere a las muestras de agua ubicadas en la Formación Mesa, cuya composición química está controlada por procesos de interacción agua-roca, representada por la disolución de silicatos, aluminosilicatos y carbonatos, así como el intercambio iónico; mientras que, el grupo II ubicado en la Formación Roblecito, indica que su composición está controlada por el aporte atmosférico y por intercambio iónico.

Área de estudio

La zona de estudio está ubicada en el área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, específicamente circunscrita a una poligonal de perímetro de 477,1 Km que comprende una extensión aproximada de 9.812 Km². Dicha región está geográficamente en el Estado Guárico y suroeste del Estado Anzoátegui, en los Municipios Santa María de Ipire y José Gregorio Monagas, respectivamente (figura N° 4).

Más específicamente el área de estudio está inmersa en el polígono definido por las coordenadas geográficas de extremo noroeste latitud 8°56'47", longitud 65°40'24" y extremo sureste latitud 7°56'24" y longitud 64°32'32".

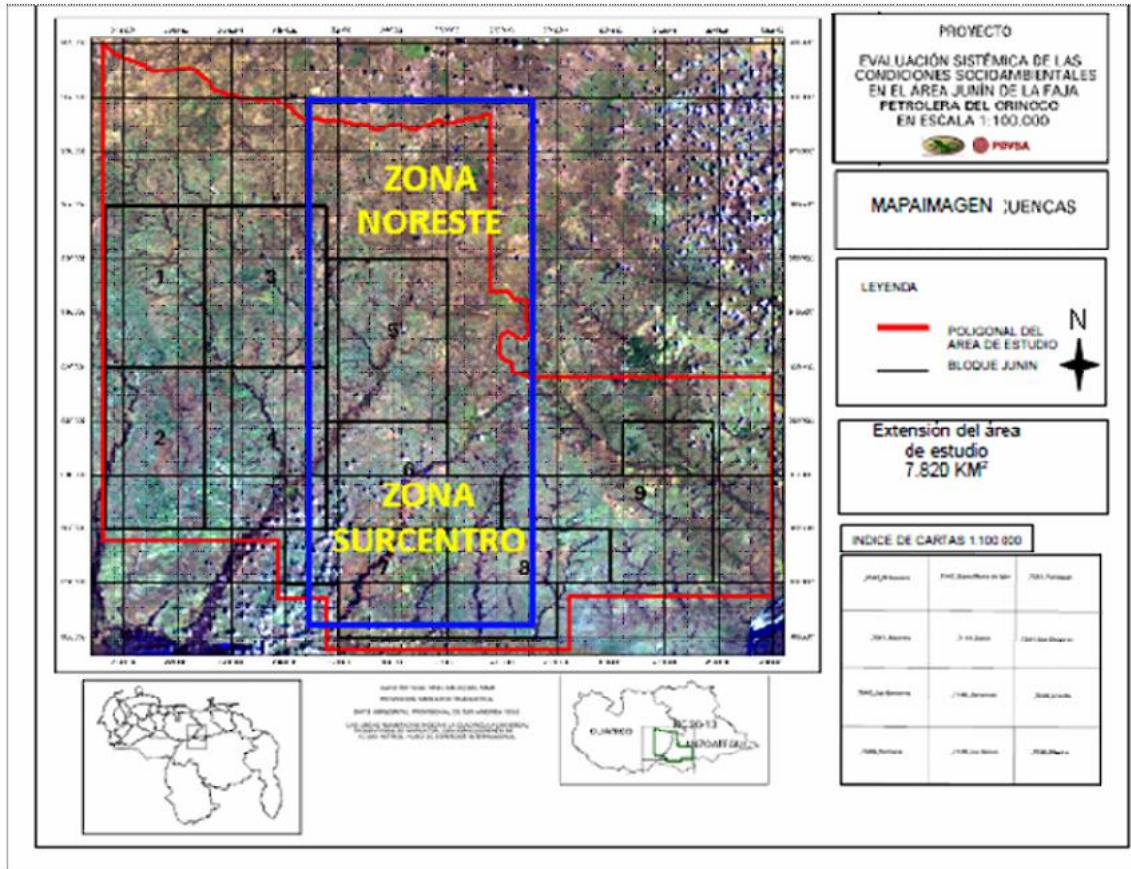


Figura 4 Mapa de ubicación de la zona de estudio, en la Faja Petrolífera del Orinoco . Tomado de (ECSAJFPO, 2007)

El área de interés se ubica en los denominados ecosistemas de los Llanos Centro Orientales, en los que predominan sabanas bien drenadas con coberturas de sabanas arboladas caracterizadas por elementos leñosos de chaparros, alcornoques y mantecos, en diversos grados de densidad, mezclados con sabanas *Trachypogon* como elemento graminoide dominante . Bosques siempre verdes asociados fundamentalmente a los ejes de drenajes y bosques deciduos y semideciduos con mayor densidad en la zona norte del área de estudio, que se encuentran fraccionados por los diferentes usos agropecuarios que mezclan cultivos de ciclos cortos con ganadería extensiva (ECSAJFPO, 2007).

En la figura 4, se muestra dentro de un recuadro azul, el área específica de los sectores *noreste y surcentro* de la sub-cuenca del río Zuata, donde se llevó a cabo el muestreo de aguas subterráneas. Cabe destacar que estos sectores están dentro del polígono que comprende el área de estudio.

En el sector noreste, los suelos son principalmente arenosos, consecuentemente con menor retención hídrica. En este sector, la actividad agropecuaria se hace presente, pero con menos intensidad que en los sectores noroeste y suroeste de la región bajo estudio.

Hacia el sur de Zuata, en el sector surcentro, el sustrato es arenoso, y en algunos sitios arcillo arenoso. Hacia el área más operativa de Petro Cedeño se evidencia un relieve predominantemente colinoso y el suelo es gravo arenoso disgregado, ocasionalmente cementados con una matriz ferruginosa. La vegetación es muy parecida a la del sector noreste, además de la omnipresencia de las unidades agropecuarias.

Marco geológico

Desde el punto de vista geológico, en el área de estudio existen rocas del Cenozoico Temprano, abarcando un lapso de unos 40 millones de años. Una característica importante de estas rocas, es que son estratiformes, conteniendo intervalos resistentes a la erosión que conjugados con las características estructurales, determinan el sistema de drenaje particular de la cuenca, por lo que los ríos siguen los rumbos de las capas o de las fallas. Estas rocas son las fuentes de los sedimentos que conforman las formaciones cuaternarias (González de Juana, et al, 1980).

La figura 5 muestra el área bajo estudio, donde se observan las formaciones más importantes que en base a su litología tienen mucha importancia en la definición de las características físicas y químicas de los suelos. Así la formación Mesa y Las Piedras aportan materiales de texturas gruesas, donde predominan las arenas; mientras que, las formaciones Quebradón, Freites y Chaguaramas aportan más materiales de texturas medias y finas.

De igual forma en esta figura se muestra que las formaciones Mesa y Las Piedras dominan hacia la parte Este de área, y las formaciones Quebradón, Freites y Chaguaramas se localizan hacia la zona oeste de la Cuenca. La Parte aluvial aparece hacia el oeste y hacia el sur.



Fuente: US Geological Survey. 2005. Compilation by P. Hackley, F. Urbani, A. Karlsen y C. Garrity

Figura 5. Estrato del mapa geológico de Venezuela donde se muestra el polígono del área estudiada y las formaciones geológicas que la componen. Tomado de (ESCSAJFPO, 2007)

La figura 6, presenta la relación cronoestratigráfica del subsuelo; de la Cuenca Oriental de Venezuela, esto con la finalidad de tener una visión de la geología regional. Posteriormente se hará una breve caracterización de las formaciones geológicas que están presentes en la zona de estudio, dentro de las cuales se cree estén ubicados los acuíferos que contienen las aguas subterráneas que fueron objeto de estudio.

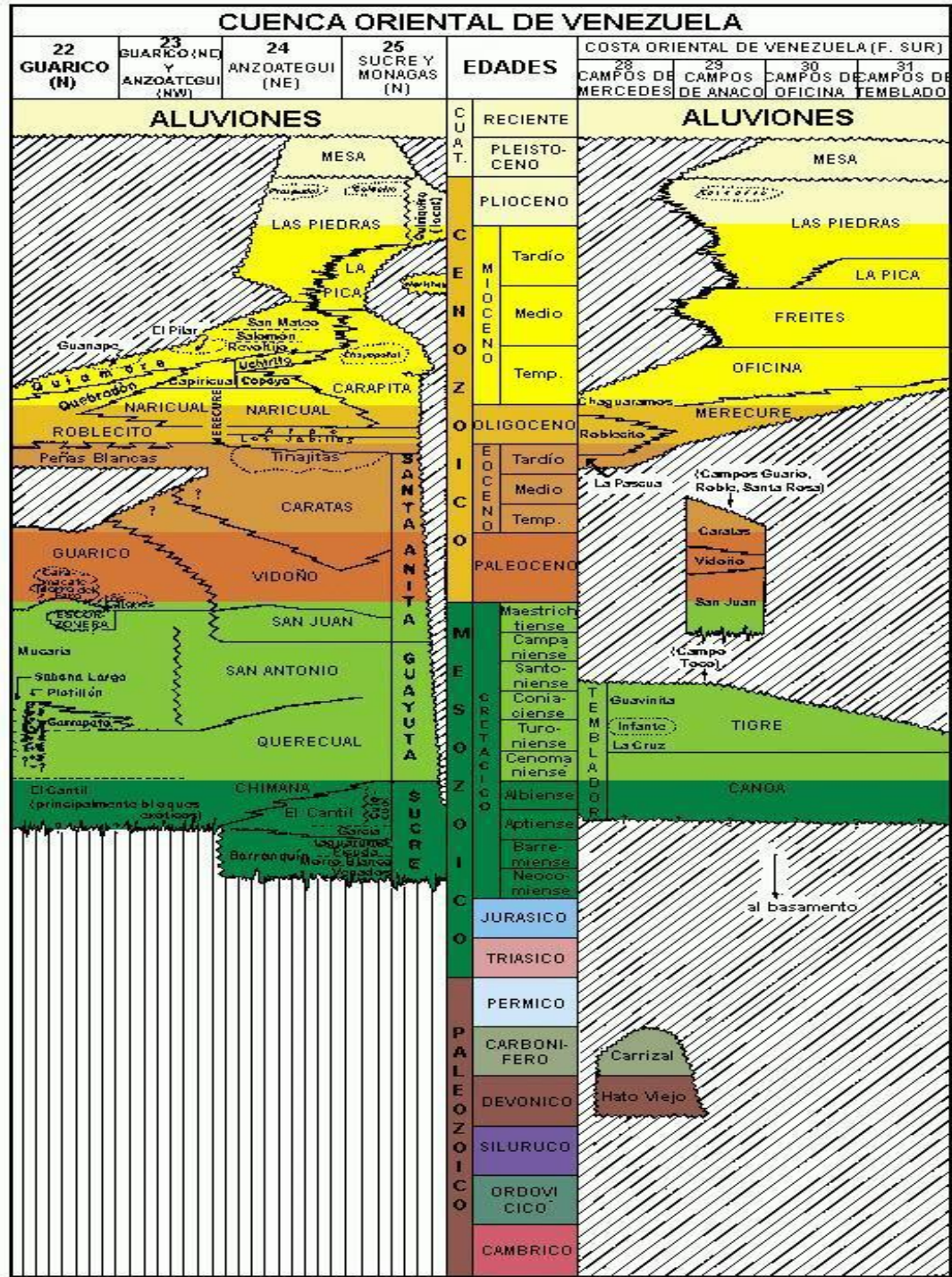


Figura 6: Tabla de correlación de la Cuenca Oriental de Venezuela

Formaciones detríticas del Terciario.

Las características litológicas de estas formaciones que afloran en el área de estudio, son bastante similares a pesar de haber sido depositadas en ambientes distintos. En ese sentido están compuestas fundamentalmente, por alternancia de lutitas y arenas o areniscas. Los depósitos de grano fino, lutitas y limonitas constituyen secuencias muy espesas. Sin embargo, frecuentemente las formaciones Terciarias se confunden con la formación Mesa suprayacente, bien sea por la presencia de concesiones de hierro que pueden ser de origen in situ o provenir de la coraza ferruginosa Cuaternaria, o debido a la presencia del material arenoso superficial que puede proceder de la formación Mesa o de la alteración de areniscas mal consolidadas, (ESCSAJFPO, 2007)

- Formación Chaguaramas: Es la formación Terciaria más antigua, la cual se depositó desde el Oligoceno Superior hasta el Mioceno Inferior. Se encuentra comprendida entre la Formación Roblecito infrayacente y la Formación Freit es suprayacente, consiste en una alternancia irregular de arenas, lutitas y lignitos con arcillas y conglomerados de guijarros arcillosos, (González de Juana, et al, 1980).
- Formación Freites: Es una formación marina, compuesta por arcillitas verdes a verdosas (lutitas), predominando la fase esencialmente lutítica en medio de la formación, pues en el tope y en la base predominan las areniscas. Afloran entre los ríos Claro y San Bartolo y constituyen las partes disectadas de los ríos San Diego, Quebradon y Cabrutica inferior, (González de Juana, et al, 1980).
- Formación Las Piedras: Es un depósito fluvial en un ambiente litoral que carece de fósiles representativos. Los sedimentos son de textura fina en el intervalo estratigráfico comprendido por debajo de la Formación Mesa y suprayacente a las formaciones Freites y La Pica. Consiste de sedimentos finos mal consolidados que incluyen areniscas y limolitas, lutitas arcillosas, arcillitas y lignitos.

El predominio relativo de uno u otro tipo es muy variable tanto lateral como verticalmente, pero en conjunto la composición litológica es consistentemente uniforme, (González de Juana, et al, 1980).

- Formación Mesa: Es una acumulación terrestre. Todas las formaciones Terciarias más antiguas son de origen marino. Esto significó un cambio importante en las condiciones ambientales a comienzos del Cuaternario. El material de Mesa proviene del escudo Guayanés y consiste de un explayamiento de varios ríos posiblemente Caura, Cuchivero y Orinoco. El basculamiento de la Mesa al final del Pleistoceno inferior tuvo como consecuencia la migración hacia el Sur, de los ríos procedentes del Escudo y es el origen del entalle del lecho por el cual escurre actualmente el Orinoco, (ESCSAJFPO, 2007)

La Formación Mesa consiste de arenas de granos gruesos y gravas, con cemento ferruginoso cementado y muy duro; conglomerado rojo a casi negro, arenas blanco - amarillenta, rojas y purpura, con estratificación cruzada; además contiene lentes discontinuos de arcilla fina arenosa y lentes de limolitas. La Formación Mesa constituye gran parte del material superficial existente y presenta un límite gradual con la Formación Las Piedras infrayacente, (CECPV, 2009).

METODOLOGÍA

El desarrollo de esta propuesta se llevó a cabo con la aplicación de una metodología de trabajo que se dividió en dos etapas, a saber: (1) *etapa de pre-campo*, en la cual fue realizada la recopilación de información bibliográfica referente a las aguas subterráneas y geología de la zona, que permitió posteriormente argumentar las interpretaciones resultantes; (2) *etapa de laboratorio*, donde se generaron los datos a través de la determinación de las especies químicas de interés, mediante técnicas analíticas apropiadas, siendo posteriormente interpretados usando las herramientas geoquímicas pertinentes. La implementación de estas etapas metodológicas permitió cumplir con los objetivos propuestos en este estudio.

Etapa de pre-campo

Esta etapa consistió en la consulta bibliográfica y en la búsqueda de información, de manera de conocer los argumentos teóricos básicos referentes al agua subterránea, composición, características, factores y fenómenos modificadores de su composición, entre otros aspectos.

De igual manera fue recogida información sobre los rasgos geológicos de la zona de estudio. En este mismo orden de ideas, también fueron consultados estudios hidrogeoquímicos previos realizados dentro y fuera del país, con el fin de entender el estado actual de esta área del conocimiento; así como, para tener una visión del proceso evolutivo de las investigaciones en el tiempo respecto a la hidrogeoquímica.

Es importante destacar, que las muestras con la que se realizó este estudio fueron obtenidas en una campaña de muestreo de aguas, realizada conjuntamente entre el Instituto de Zoología Tropical (IZT) y el Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT), en el marco del proyecto “Evaluación sistemática de las condiciones socio-ambientales en el área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco”.

En esta instancia y antecediendo la etapa de campo, se planificó toda la logística que involucró realizar el tratamiento de los envases de polietileno donde fueron almacenadas las muestras de agua.

El tratamiento implementado consistió en el lavado y curado de botellas de polietileno de 500 mL y 250 mL de capacidad, para la captación y almacenamiento de las muestras de aguas. Los envases de 500 mL de capacidad que contenían el agua para la determinación de los cationes, fueron previamente lavados con HNO_3 al 10% (v/v), seguidamente curados con agua destilada y desionizada, para evitar la absorción de metales en las paredes del envase.

Para la determinación de aniones y alcalinidad, se utilizaron envases de 250 mL de capacidad, siendo con antelación lavados con agua destilada y deionizada.

Para el desarrollo de este trabajo, se estudiaron 25 muestras de aguas que fueron captadas en la sub-cuenca del Río Zuata, ubicada al sureste del estado Guárico; las mismas están distribuidas de la siguiente manera: a) 16 muestras de aguas subterráneas de aljibes, b) 2 muestras de agua subterránea de pozos, c) 4 muestras de agua de río, y d) 3 muestras de agua de morichal. La distribución espacial de los puntos de muestreo se observa en la Figura 7.

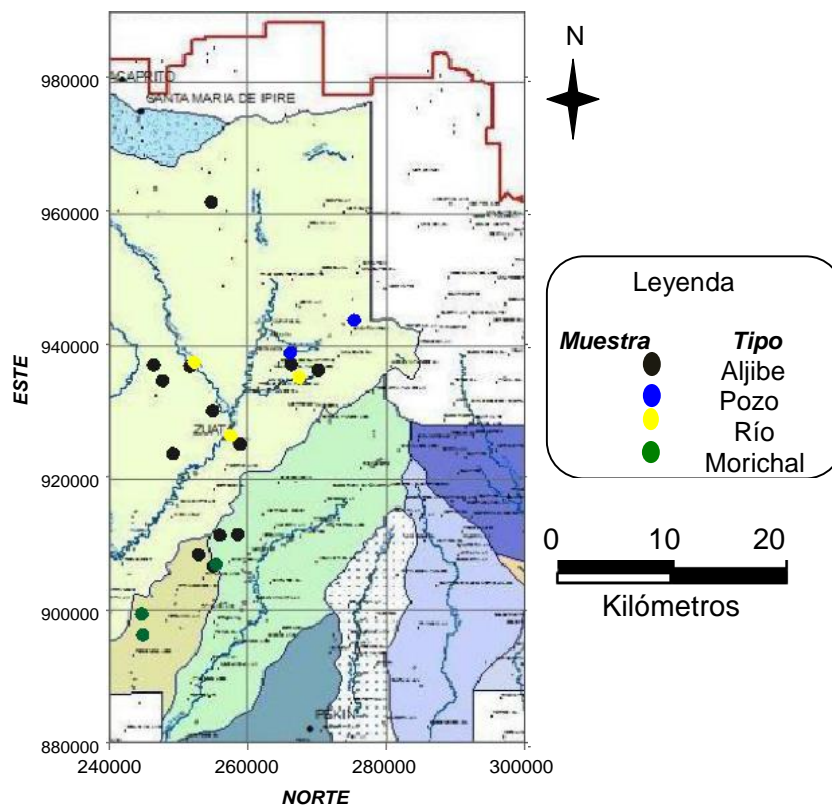


Figura 7. Distribución espacial de los puntos de muestreo en la zona de estudio.

Porciones de agua fueron filtradas empleando una membrana de filtro de Millipore, con un tamaño nominal de poro de $0,45\ \mu\text{m}$, esto con el fin de eliminar los posibles sólidos suspendidos que pudiera existir; estas porciones se utilizaron para la determinación de los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y sílice disuelta (SiO_2). Una vez filtradas estas porciones, se colectó una alícuota de 500mL de agua en el envase de polietileno, previamente curado.

Estas muestras fueron preservadas con aproximadamente 1mL de HNO_3 concentrado (12M) y bidestilado, obteniendo un $\text{pH} < 2$, para evitar la adsorción de metales sobre las paredes de los envases. Procedimiento que fue seguido en cada punto de muestro.

En el caso de la determinación de los aniones Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} , las botellas de polietileno fueron previamente curadas con el agua a ser captada; seguidamente se procedió a tomar las alícuotas de 250mL en cada punto de muestreo, las cuales fueron preservadas a una temperatura no mayor a $5^\circ\ \text{C}$, con el fin de evitar la descomposición del ión NO_3^- .

Finalmente la determinación de la alcalinidad del agua en cada punto de muestreo; fue realizada mediante la aplicación del método de Gran (1952).

Etapas de laboratorio

Las determinaciones de las especies mayoritarias cationes y aniones, fueron realizadas en el laboratorio de hidrogeoquímica del ICT-UCV. Para ello, se aplicaron las técnicas de análisis que a continuación son descritas:

Determinación de la concentración de las especies mayoritarias Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y sílice disuelta (SiO_2).

Mediante el uso de la técnica de espectrometría de absorción atómica, se realizó la determinación de las concentraciones de las especies químicas Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y SiO_2 . Para este proceso fueron preparados patrones a partir de soluciones estándar de 1000 mg/L para cada catión que a su vez permitió la preparación de una solución madre multielemental.

El equipo empleado para las determinaciones fue un Perkin Elmer, modelo 2000

Determinación de la concentración de los aniones Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}

Mediante la técnica de cromatografía iónica, se determinó las concentraciones de los aniones inorgánicos Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} , empleando un cromatógrafo marca DIONEX, modelo DX-120 Ion Chromatograph.

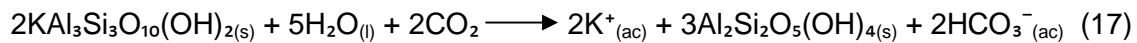
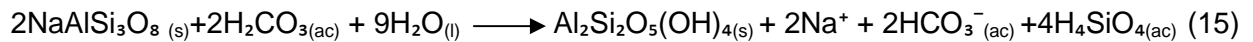
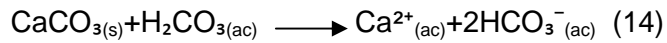
Para obtener las concentraciones de los aniones, fueron construidas curvas de calibración utilizando patrones multielementales con concentraciones conocidas, preparados a partir de soluciones patrones de 1000 mg/L.

Para efectos de este estudio, solo se realizó la determinación de las especies cationicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} ; mientras que los datos referidos a la concentración de las especies químicas Cl^- , SO_4^{2-} , y NO_3^- usados son referidos a las determinaciones realizadas por el personal contratado para el proyecto. Cabe destacar, que en el marco del desarrollo del proyecto de "Evaluación Sistemática de las Condiciones Socioambientales del área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, en el Laboratorio de Hidrogeoquímica del ICT de la Universidad Central de Venezuela, se realizó la determinación de las especies mayoritarias.

Para verificar estos resultados, se realizaron pruebas analíticas que involucró la determinación de las especies mayoritarias, encontrándose algunas inconsistencias con los valores de Na^+ y K^+ que ya se habían obtenidos; por lo cual se decidió considerar para los análisis, estos nuevos valores de concentración de Na^+ y K^+ .

En el caso de las especies aniónicas, para el momento en que se realizan inicialmente los análisis de laboratorio, no se determinó la concentración del ión bicarbonato (HCO_3^-). De manera que para este trabajo, dicho ión fue evaluado atendiendo a la metodología propuesta por Morantes (1997).

Esta metodología consiste en calcular la concentración teórica de bicarbonato (HCO_3^-) en solución asociado al aporte litológico que proviene de la hidrólisis de los diferentes minerales. En este sentido atendiendo al marco geológico de la zona de estudio, se consideraron las siguientes ecuaciones:



En el apéndice 6 se indica como fueron realizados los cálculos para determinar HCO_3^- de acuerdo a la metodología propuesta por Morantes (1997).

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

A continuación se presentan y se discuten los resultados obtenidos, en cuanto a los parámetros fisicoquímicos medidos en campo y las determinaciones realizadas en el laboratorio, para las 25 muestras de aguas captadas en la zona de estudio.

En ese sentido, en esta sección se realiza la validación de los resultados obtenidos, así como también la caracterización geoquímica, usando herramientas estadísticas como las cajas gráficas y herramientas hidrogeoquímicas como los diagramas de Piper, mapas de distribución espacial y relaciones iónicas.

Validación de los resultados obtenidos.

Con la intención de determinar la calidad de los análisis, a continuación se presenta la evaluación de los datos obtenidos tanto en campo como de los resultados analíticos, producto de las determinaciones hechas en el laboratorio para las 25 muestras de aguas. Para ello, fueron construidos gráficos de error porcentual de balance iónico, de relación de aniones contra cationes y de la relación de la conductividad teórica y la conductividad de campo a 25°C, mostrados en las figuras 8, 9 y 10, respectivamente.

Balance iónico y relación de cationes contra aniones

El balance iónico permite verificar la calidad de los análisis realizados, esto como parte de la validación de los resultados. La figura 8 muestra la representación gráfica del error porcentual del balance iónico, allí se puede observar que existen algunas muestras que presentan un porcentaje de error mayor al 10%. Según Hem (1985) un porcentaje por debajo del 10% es reflejo de que los datos obtenidos son confiables desde el punto de vista geoquímico. La ecuación empleada para determinar el error, así como los resultados puede verificarse en el apéndice 3.

Obsérvese en la figura, que existen 4 muestras que presentan un desbalance de cargas superior al 20%, son ellas: PM-077, PM-078, PM-079 Y PM-80. Es importante señalar que el elevado valor de desbalance iónico que presentan estas muestras, pueden estar asociados a la sumatoria de factores, que pueden estar influenciados por errores asociados a las metodologías analíticas empleadas, así como a la probable presencia de especies químicas no determinadas.

Debido a la fuerte desviación observada para dichas muestras, estas no serán usadas para el análisis de los resultados, puesto que no son confiables desde el punto de vista de interpretación geoquímica. En el apéndice 3 se presenta la tabla 11 que contiene los valores de los errores porcentuales de balance iónico.

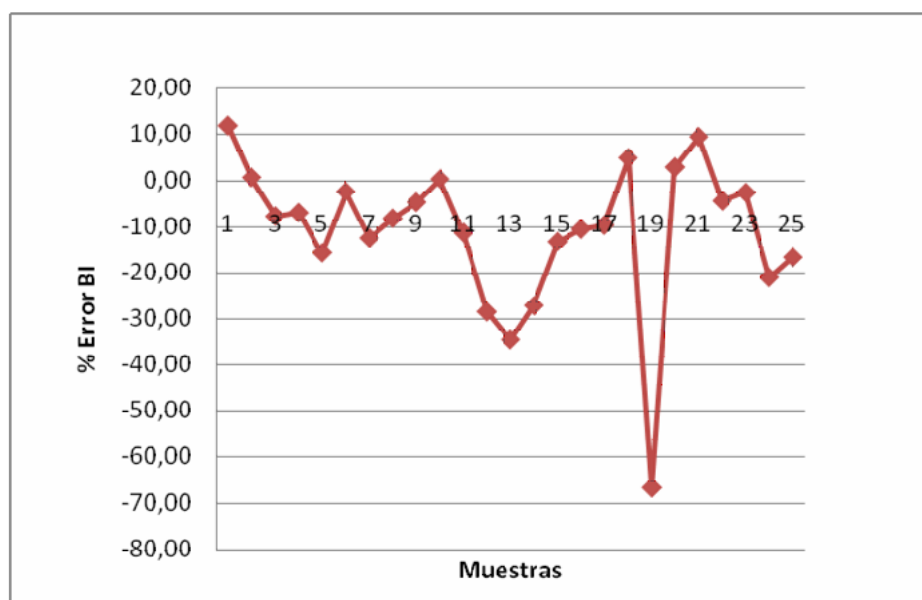


Figura 8. Representación gráfica del error porcentual del balance iónico de las muestras de aguas subterráneas de la zona de estudio.

En el mismo orden de ideas, la figura 9 muestra la relación de concentración total de aniones frente a cationes expresados en meq/L. Obsérvese en esta figura, que existe un grupo de muestras, que presentan una buena correlación lineal entre las especies, expresadas con un valor de pendiente de $1,06 \pm 0,34$ que fue calculada excluyendo a las muestras antes mencionadas.

Esta correlación indica que en general, los errores cometidos para el conjunto de muestras cuya tendencia es descrita a través de la recta $y = (1,06 \pm 0,34)x - (0,04 \pm 1,22)$ son muy pequeños, y que además estos resultados son confiables desde el punto de vista de interpretación geoquímica.

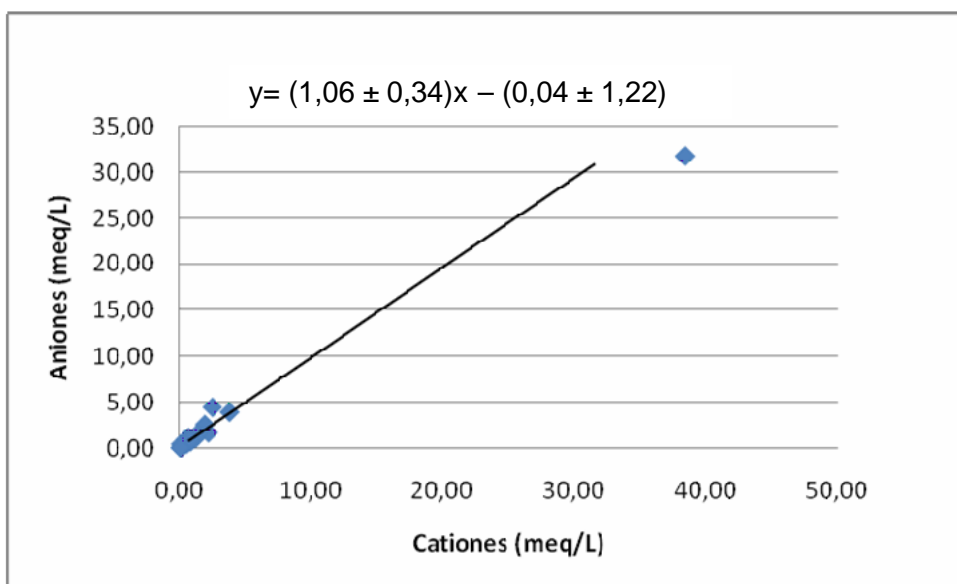


Figura 9. Relación de balance iónico entre aniones y cationes

Relación de conductividad de campo contra conductividad ideal.

La relación existente entre la conductividad de campo y la conductividad ideal para las muestras de aguas captadas en la zona de estudio se muestra en la figura 10. La conductividad que es medida en campo debe ser similar a la conductividad ideal, la cual se calcula atendiendo a las concentraciones de las especies químicas mayoritarias y minoritarias determinadas en el laboratorio (Montero; 1996).

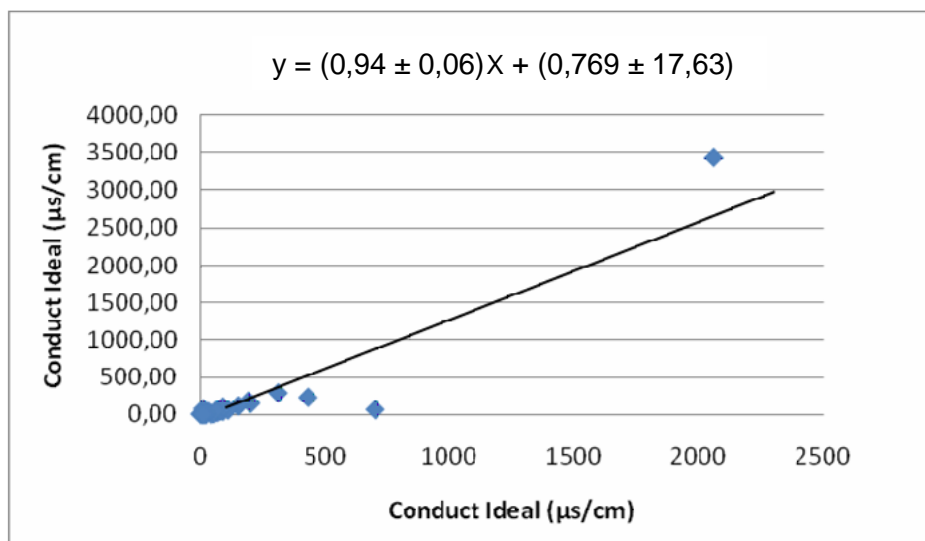


Figura 10. Relación entre la conductividad de campo y la conductividad ideal

En la figura 10 se puede observar la línea que muestra la mejor tendencia central de esta relación, la cual presenta una pendiente con un valor de $0,94 \pm 0,06$. Ésta pendiente es menor a 1, debido a que la conductividad de campo es mayor a la conductividad ideal calculada.

Esta situación puede deberse entre otros aspectos, a factores analíticos como deficiencia de aniones o cationes analizados y especies orgánicas e inorgánicas no consideradas entre otros. Así mismo no se descarta una mala calibración o mal funcionamiento del conductímetro, probablemente con largo tiempo de respuesta.

De modo general, las relaciones empleadas para la validación de los resultados, muestran que los métodos de análisis empleados en el laboratorio fueron precisos, de manera que los mismos son confiables para considerarlos en las interpretaciones geoquímicas que son realizadas en este estudio.

Presentación de los resultados y caracterización geoquímica

Los datos geoquímicos rara vez siguen una distribución normal, razón por la cual, la caracterización geoquímica para este estudio inicialmente se enfocó en función del análisis estadístico no paramétrico. Es por ello que se utilizaron cajas gráficas, dado a que ésta herramienta estadística permite comparar varios grupos de datos, y al mismo tiempo observar los principales parámetros de la distribución empírica; es decir, asimetría de la dispersión, valores anómalos y localización de la tendencia central (Zambrano, 1999).

El uso de las cajas gráficas permite representar el 50% de la población, de los cuartiles inferior (25%) y superior (75%) y un valor en el interior de la misma, que es la mediana la cual describe la simetría o sesgo de los datos. Esta herramienta utiliza como tendencia central la mediana y no el promedio, puesto que el comportamiento de los resultados es frecuentemente asimétrico. Además se presentan los bigotes de la caja que conforman el 50% restante de la población como umbrales mínimos y máximos, considerando como anómalos todos aquellos valores por encima de estos límites (Reinman et al., 2005).

Así mismo, en el marco de la caracterización geoquímica, con el propósito de visualizar la distribución de los parámetros y especies químicas determinadas, fueron construidos mapas de distribución espacial. Para ello, fueron usados los programas Arcgis 9.2 y Surfer 8. En el mismo orden de ideas fueron utilizados los diagramas de Piper, elaborados a través del uso del programa Rock Works 2002, Versión 3.5.23. Esto con el objetivo de establecer el, o los tipos de aguas presentes en la zona de estudio. Igualmente, para definir los posibles procesos que controlan la composición química de las aguas subterráneas fueron empleadas algunas relaciones iónicas. Es importante acotar que las diversas herramientas utilizadas son aplicadas, particularmente a las 15 muestras de aguas subterráneas captadas en la zona de estudio.

Presentación de los resultados

Los resultados de las medidas realizadas en campo, y los datos obtenidos en el laboratorio, se muestran en los apéndices 1 y 2 respectivamente.

Parámetros fisicoquímicos (pH y conductividad).

Seguidamente se presentan los resultados, en cuanto a los parámetros pH y conductividad, de las determinaciones hechas en el laboratorio.

La caja gráfica obtenida para el pH, es mostrada en la figura 11. Obsérvese que este parámetro muestra un comportamiento que podría señalarse como normal, para las 15 muestras de agua subterránea. El valor de fondo en la zona de estudio fue de 6,58 unidades de pH, además, este parámetro osciló en un intervalo entre 5,10 y 8,02 unidades, sin valores anómalos.

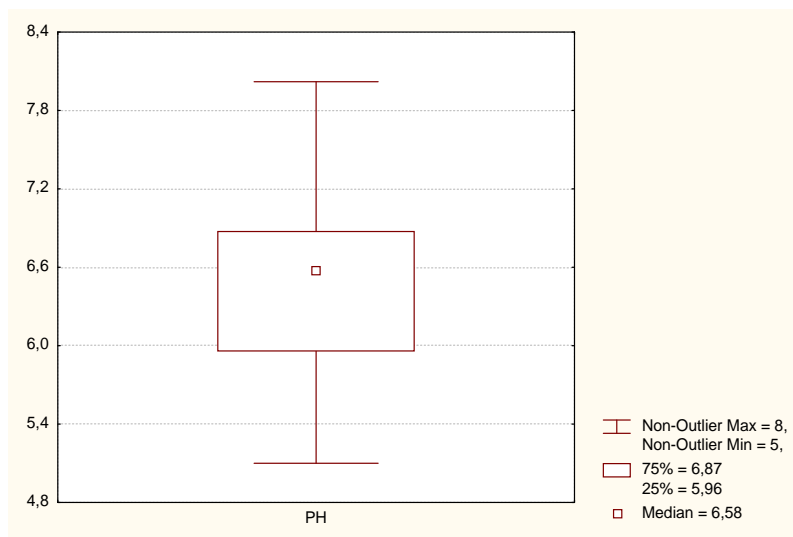


Figura 11. Caja Gráfica de pH

La figura 12, presenta la distribución espacial de pH para todas las muestras en la zona de estudio. Obsérvese que para el caso de las aguas subterráneas, aljibes y pozos, los valores más bajo de pH, están presente hacia la zona sur de la sub -cueca del Río Zuata, específicamente, en los márgenes muy cercanos al río Zuata.

Estos bajos valores pueden estar asociados muy probablemente al aporte atmosférico. Mientras que los valores más altos de pH identificados en la zona norte de la sub-cuenca del Río Zuata, muy cerca de las nacientes del mismo, pueden estar asociados a los procesos de disolución de aluminosilicatos tipo arcillas, y a la disolución de carbonatos, sin descartar la probable influencia del equilibrio $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, como producto de la interacción agua-roca.

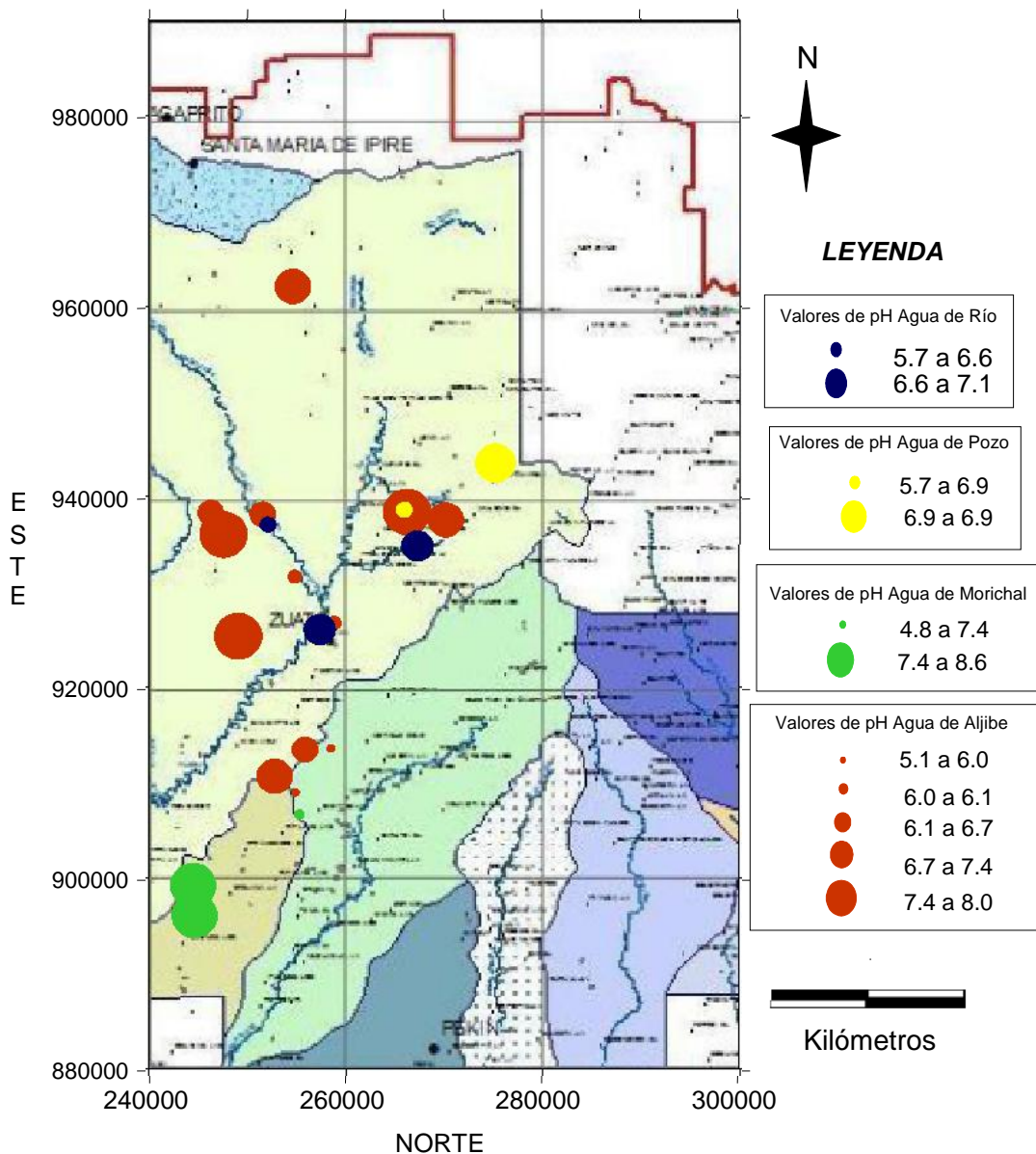
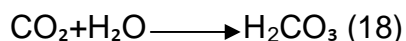


Figura 12. Mapa de distribución espacial de pH

El CO₂ contenido en el subsuelo, es disuelto como consecuencia de la infiltración de agua meteórica, contribuyendo así al aumento de la concentración del HCO₃⁻ (Rao, 2005). Debido a esto el pH de las aguas estudiadas parecen estar siendo controlado por el proceso de disolución del CO₂ según la siguiente ecuación.



Aunque existen otros iones que influyen sobre el pH, este va a estar fuertemente controlado por la presencia de especies como CO₂ gaseoso y CO₂ disuelto (Davis y De Wiest, 1971).

Por su parte, la caja gráfica obtenida para la conductividad, es mostrada en la figura 13. Puede observarse que las muestras de aguas subterráneas presentan un valor de fondo de 80 µs/cm, con un intervalo de valor mínimo no detectado y un valor máximo anómalo de 200 µs/c. Estos valores probablemente son productos de influencias muy puntuales de aportes de solutos, durante el proceso de interacción agua -medio poroso.

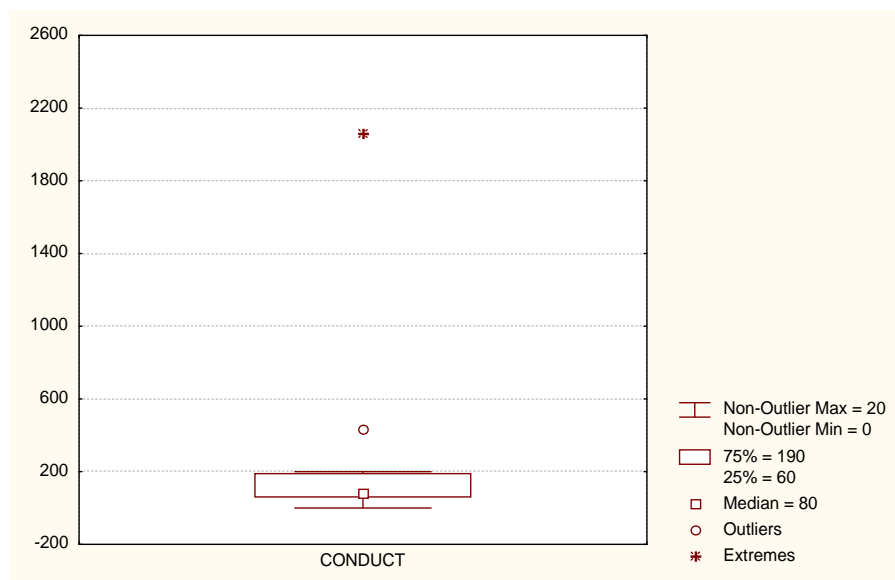


Figura 13. Caja gráfica de conductividad

El comportamiento espacial de este parámetro se presenta en la figura 14. Nótese que este parámetro presenta un patrón de distribución bien definido, donde los valores más elevados se encuentran al norte de la sub-cuenca cercano a las nacientes al río Zuata; mientras que los valores más bajos, se ubican al hacia el sur de la sub -cuenca.

Esta distribución espacial, pareciera inferir que existe una mayor interacción entre el agua que percola y el sustrato rocoso, en la zona norte de la sub -cuenca, ocasionando una mayor disolución de los minerales presentes en el material rocoso. Al sur de la sub-cuenca esta interacción es más baja, por lo que el tiempo de residencia es menor , aunado a que los acuíferos son pocos profundos.

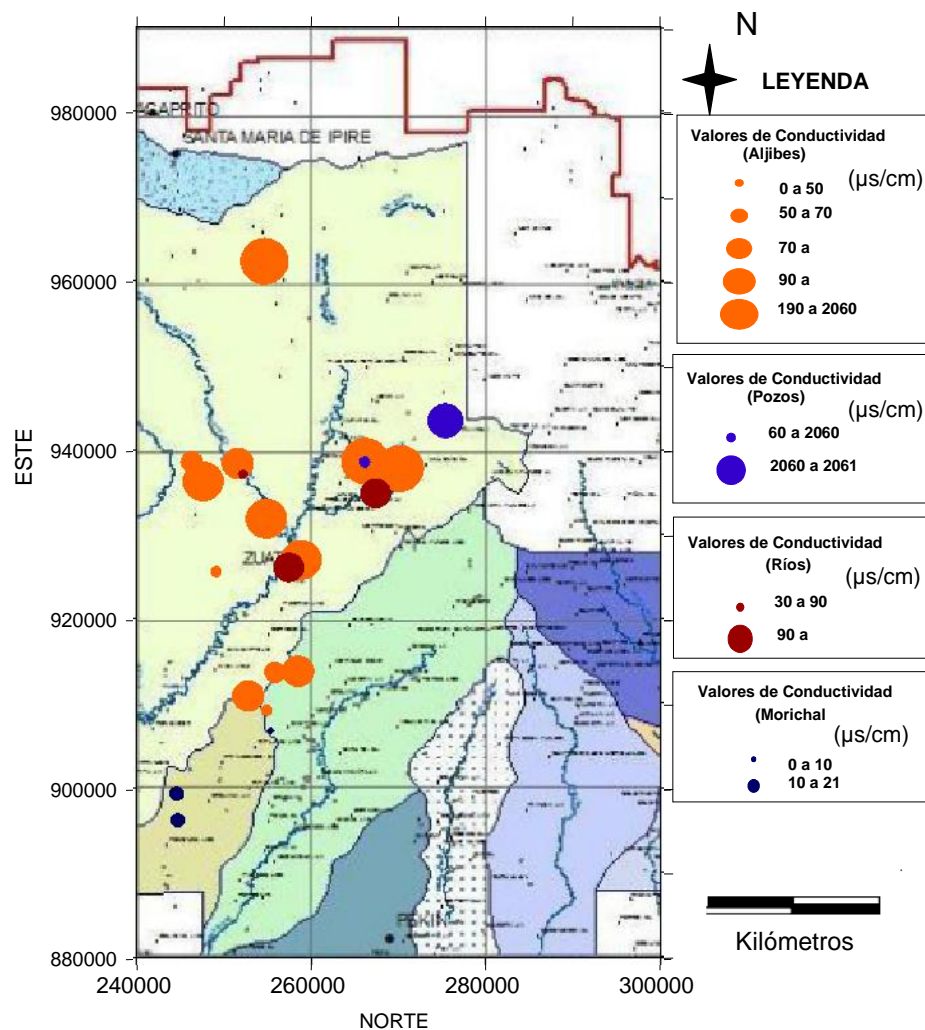


Figura 14. Mapa de distribución espacial de conductividad

Las características y la distribución espacial observada, no precisan la existencia de una marcada diferencia litológica. Es pertinente señalar que la zona de estudio está dominada en casi toda su área por una unidad litológica muy uniforme representada por las formaciones Quebradón y Chaguaramas. Dichas formaciones están conformadas por alternancia de areniscas y algunas lutitas. Así mismo, en esta zona está presente de forma parcial, la Fm. Las Piedras, constituida por areniscas micáceas, friables, de grano fino y colores gris claro a gris verdoso, interlaminada con lutitas gris a verdoso, y arcillitas sideríticas, así como algunas calizas arenosas (ESCSAJFPO, 2007).

En la figura 15 es mostrado un fragmento del Mapa Geológico de Venezuela, que señala la litología que domina en la sub-cuenca del Zuata.

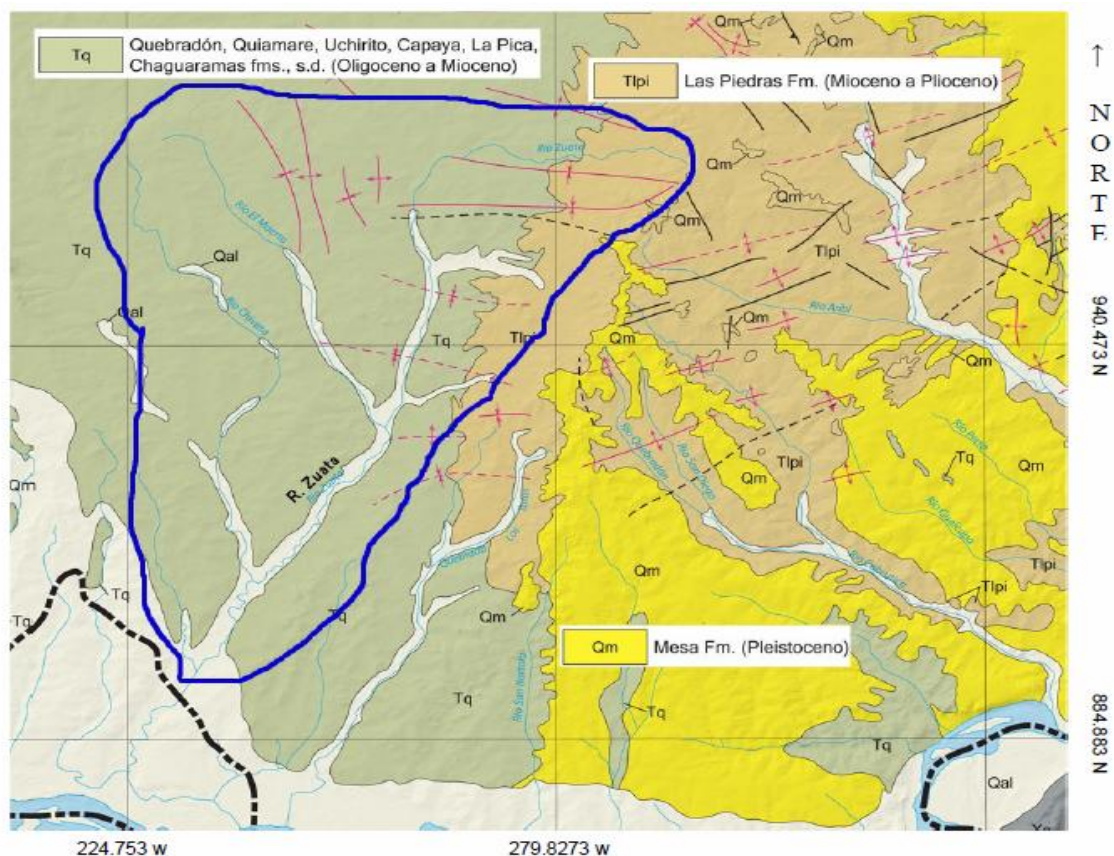


Figura 15. Fragmento del mapa geológico de Venezuela, mostrando la litología que domina en la zona de estudio. Tomado de (ESCSAJFPO, 2007)

✓ **Sólidos disueltos totales (SDT).**

La caja gráfica construida para los valores de SDT, es mostrada en la figura 16. De esta figura puede extraerse que las aguas subterráneas presentan un valor de fondo de 91 mg/L, con un intervalo que va desde 14 mg/L hasta 325 mg/L. Este intervalo de distribución de los valores al igual que los mostrados por la conductividad, sugieren la presencia de una fuente de aportes de solutos a las aguas subterráneas hacia el sector norte de la zona estudiada.

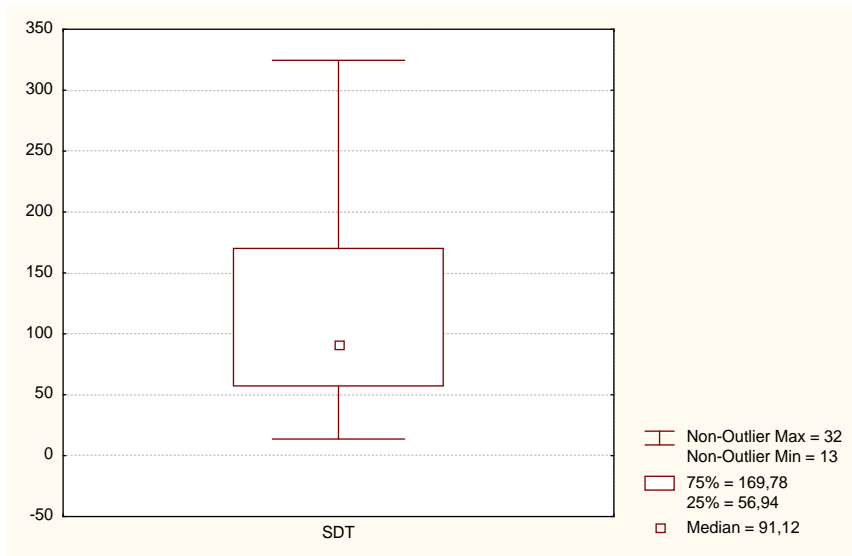


Figura 16. Caja gráfica para los sólidos disueltos totales

En cuanto a la distribución espacial de los valores de este parámetro, en la figura 17 se observa que los mayores valores de SDT se ubican hacia el norte y noreste de la sub-cuenca del río Zuata, específicamente hacia la cabecera del río. Nótese que un comportamiento algo similar mostró la distribución espacial de los valores de conductividad, como consecuencia de la dependencia entre ambos parámetros. Estos resultados indican, que en esta zona ocurren el mayor aporte de solutos a las aguas subterráneas, entre otras razones esto valores pueden estar influenciados por la poca profundidad de los pozos; es decir a medida que los pozos son menos profundos hay una mayor influencia de los procesos de evaporación sobre las aguas. Estos procesos forman como producto sales que posteriormente son redisueltas, generando un aumento en las especies disueltas en el agua de recarga.

El incremento de sólidos disueltos totales, frecuentemente está relacionado con los procesos de evaporación los cuales aumentan la salinidad por el incremento del ión Na^+ y Cl^- (Rao, 2005). Sin embargo esta tendencia también podría estar apuntando hacia la presencia en este sector, de fases minerales más susceptibles a los procesos de meteorización. De igual forma se puede señalar la probable existencia de distintos niveles acuíferos.

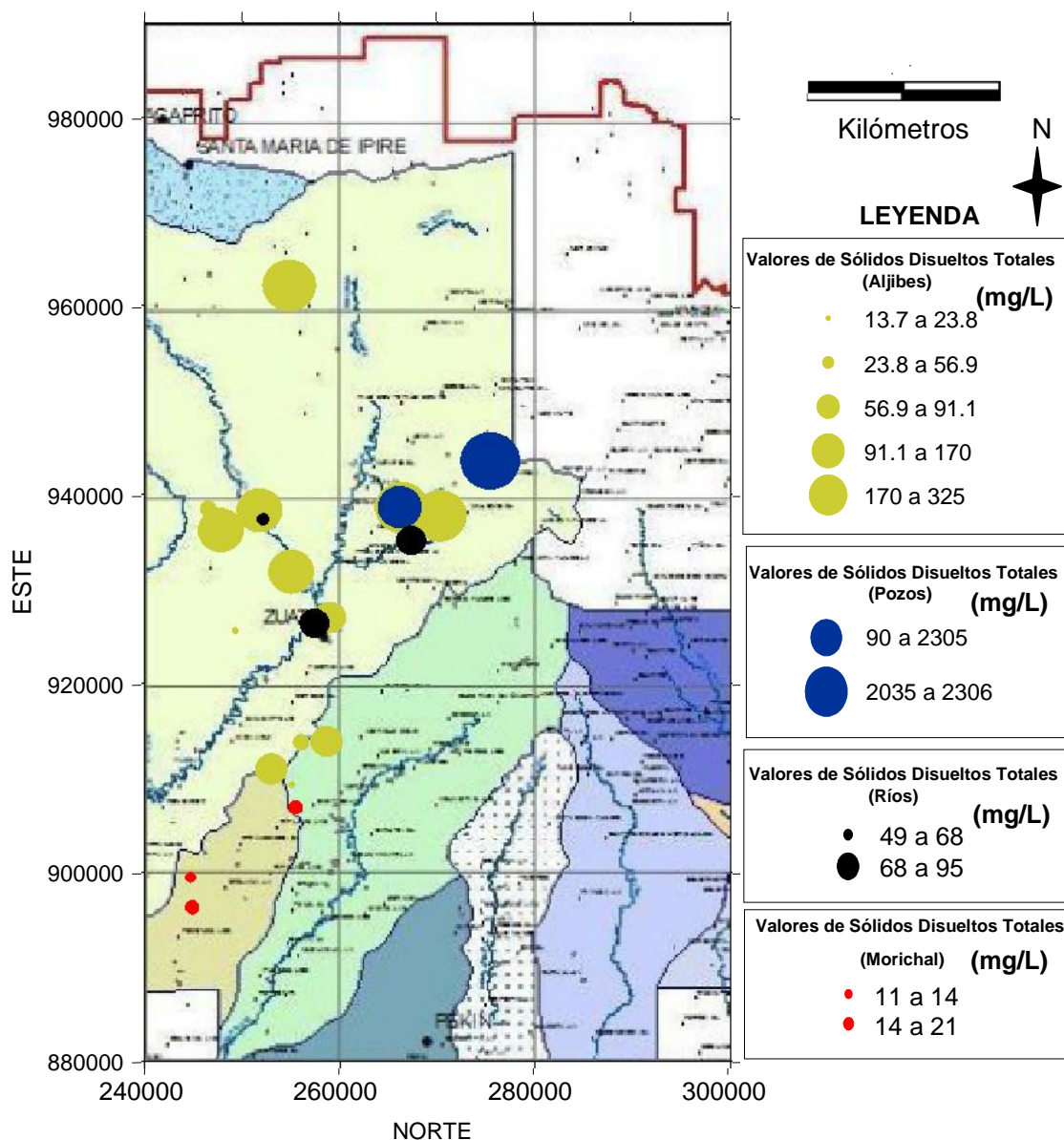


Figura 17. Mapa de distribución espacial de los sólidos disueltos totales

Desde el punto de vista de los SDT, tomando en cuenta la clasificación de los tipos de agua establecida por Hem (1985), en la zona de estudio están presente dos tipos de agua a saber: dulces y salobres. En ese sentido, el 93% de las muestras de aguas subterráneas que fueron estudiadas, son dulces (SDT < 1000 mg/L), mientras que el 7% son salobres.

Es importante señalar que en la zona de estudio existe una sola muestra *M2*, que presenta un valor de SDT superior a 1000 mg/L, considerada salobre. Esta muestra fue espacialmente captada en la zona este de la sub-cuenca, no obstante en esta misma zona, se hallan ubicadas las muestras de agua clasificadas como dulces con altos valores de S.D.T, pero que sin embargo entran dentro de la clasificación de aguas dulces. Esto podría estar reflejando la presencia de distintos niveles de flujo o de diferentes litologías (en la zona se detecta la presencia de sales evaporíticas, entre ellas yeso). En cuanto a los niveles de flujo, es probable que la muestra *M2* refleje un flujo regional, mientras que las otras muestras resulten de flujos locales con infiltración directa.

✓ **Sílice disuelta (SiO₂)**

Los valores de silicio determinados como SiO₂ (sílice disuelta), permitieron generar una caja gráfica descrita a través de la figura 18. Esta refleja que el valor de fondo de SiO₂ en las muestras de aguas subterráneas estudiadas es de 8,76 mg/L, con un intervalo que va desde un mínimo de 0,26 mg/L hasta un máximo de 30,24 mg/L.

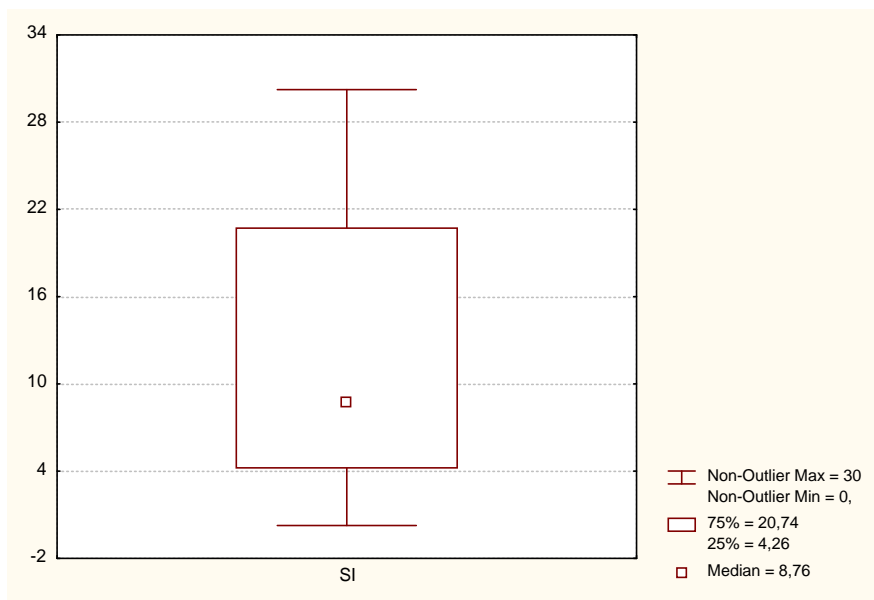


Figura 18. Caja gráfica para el SiO₂

Estos valores se encuentran dentro de los reportados por (Davis y De Wiest, 1971) que establece que los valores de concentración de SiO₂ para aguas subterráneas, se encuentran entre 5 y 40 mg/L.

En la figura 19, se muestra la distribución espacial que presenta esta especie en la zona de estudio. El mapa de distribución indica que los mayores valores de SiO₂ disuelto, se ubican hacia la zona norte de la sub-cuenca, mientras que los valores más bajos se encuentran en la parte sur del área de estudio.

El comportamiento mostrado por el SiO₂, parece reflejar la presencia de sustratos más susceptibles frente al proceso de meteorización para el sector norte que para el área del sur de la zona de estudio. En este sentido las concentraciones de sílice disuelta pueden ser un indicador del tipo de litología que atraviesa el agua subterránea (Custodio y Llamas, 1976). En función de estos resultados se establece que la litología que atraviesa el agua subterránea en la zona sur de la sub-cuenca, es más resistente a los procesos de meteorización, existiendo así una falta de movilidad del silicio y por consiguiente sus bajas concentraciones en solución como SiO₂.

Naturalmente la falta de movilidad de este elemento se debe al bajo índice de solubilidad de ciertos silicatos naturales y a la relativamente baja solubilidad en agua de todos los compuestos cristalinos ricos en sílice (Cuarzo), que son resistentes a los procesos de meteorización geoquímica.

En la zona norte y norte-este de la sub-cuenca del río Zuata, se ubican las más altas concentraciones de sílice (SiO_2) detectadas, estas concentraciones pueden estar relacionadas a los elevados valores de pH (entre 7 y 8 unidades de pH), que promueve un aumento en la solubilidad del Silicio; probablemente como producto de la disolución de aluminosilicatos.

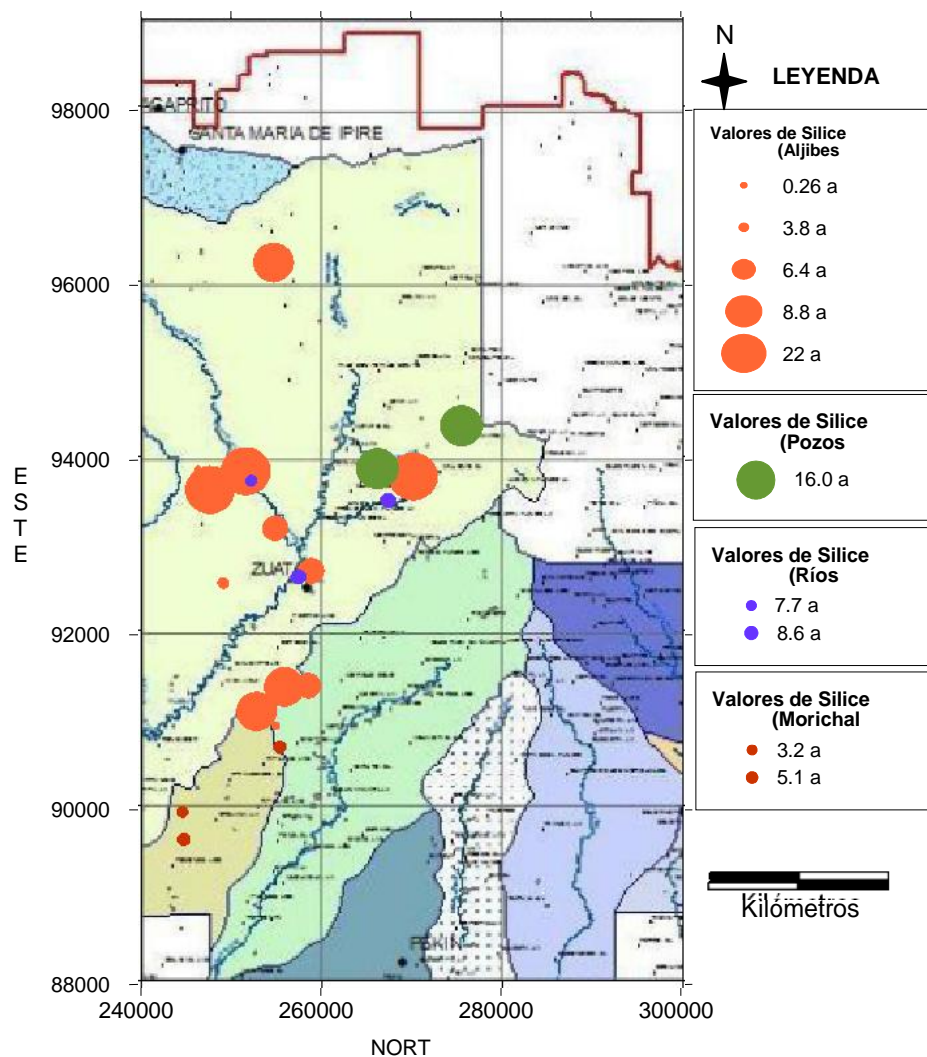


Figura 19. Mapa de distribución espacial del SiO_2

Especies mayoritarias

Sodio

El ión sodio (Na^+) es una de las especies catiónicas determinadas en este estudio. Dicho ión presenta las mayores concentraciones entre todos los cationes en aproximadamente el 67% del total de muestras de aguas subterráneas captadas, por lo que el Na^+ constituye la especie de mayor concentración.

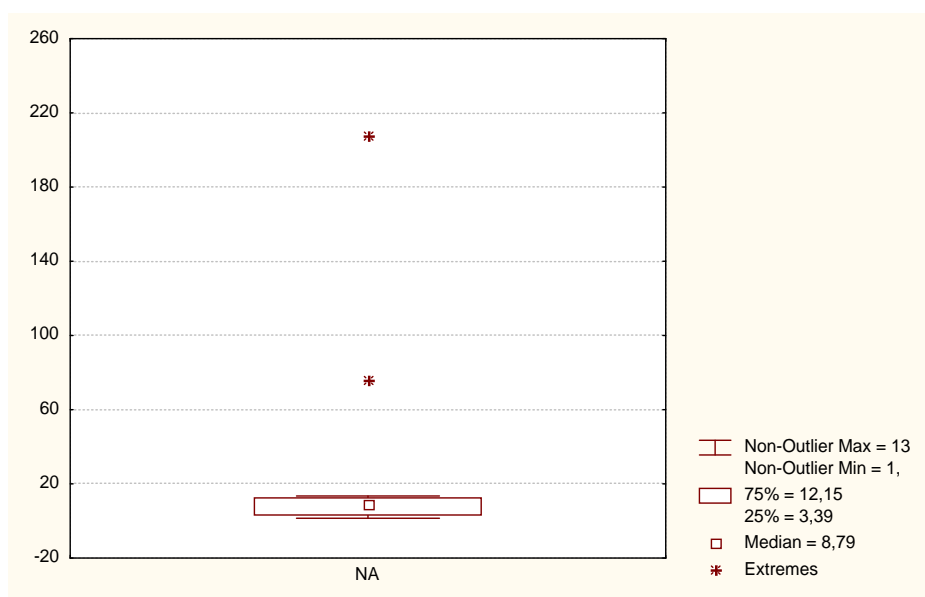


Figura 20. Caja gráfica para el Sodio

Según la caja gráfica elaborada para esta especie, mostrada en la figura 20, el valor de fondo detectado en el total de muestras estudiadas, corresponde a 8,79 mg/L, en un intervalo que está entre 1,45 mg/L y 13,48 mg/L. Nótese que esta especie muestra un pequeño intervalo con una diferencia entre el valor mínimo y valor máximo de 12,03 mg/L, permitiendo inferir que el Na^+ proviene en casi toda su totalidad de una sola fuente de aporte, que para este caso pareciera probablemente estar asociada al proceso de interacción agua-medio poroso, a través de la disolución de aluminosilicatos y/o de intercambio iónico.

Rajmohan y Elango, (2004) señalan que en los acuíferos aluviales constituidos por sedimentos terrígenos, uno de los principales procesos que controlan la puesta en solución de especies como Na^+ y Ca^{2+} , es el intercambio iónico. Así mismo puede observarse en esta figura la existencia de dos valores extremos, 75,67 mg/L y 207,22 mg/L, correspondientes a las muestras *M3* y *M2* respectivamente.

En el mapa de distribución espacial para este catión, observado en la figura 21, se detecta un patrón de distribución donde las mayores concentraciones del ión sodio en las aguas subterráneas, se ubican en el norte de la zona estudiada, mientras que los valores más bajos se identifican en la zona sur. Estos resultados para el sodio, sugieren que probablemente en el norte del área de estudio, el tiempo de contacto de las aguas con el sustrato rocoso es mayor, y que el cambio de base con las arcillas puede estar controlando esta concentración del ión sodio.

Por su parte las bajas concentraciones parecieran tener un origen asociado a la precipitación atmosférica. Sin embargo, cuando la meteorización de silicatos es una de las principales fuentes de Na^+ , el ión HCO_3^- podría presentarse en altas concentraciones Rajmohan y Elango (2004). En este sentido es válido suponer que las bajas concentraciones de Na^+ en la zona sur, que coinciden con las bajas concentraciones de HCO_3^- , está relacionada con la alta competencia del sustrato rocoso al proceso de meteorización.

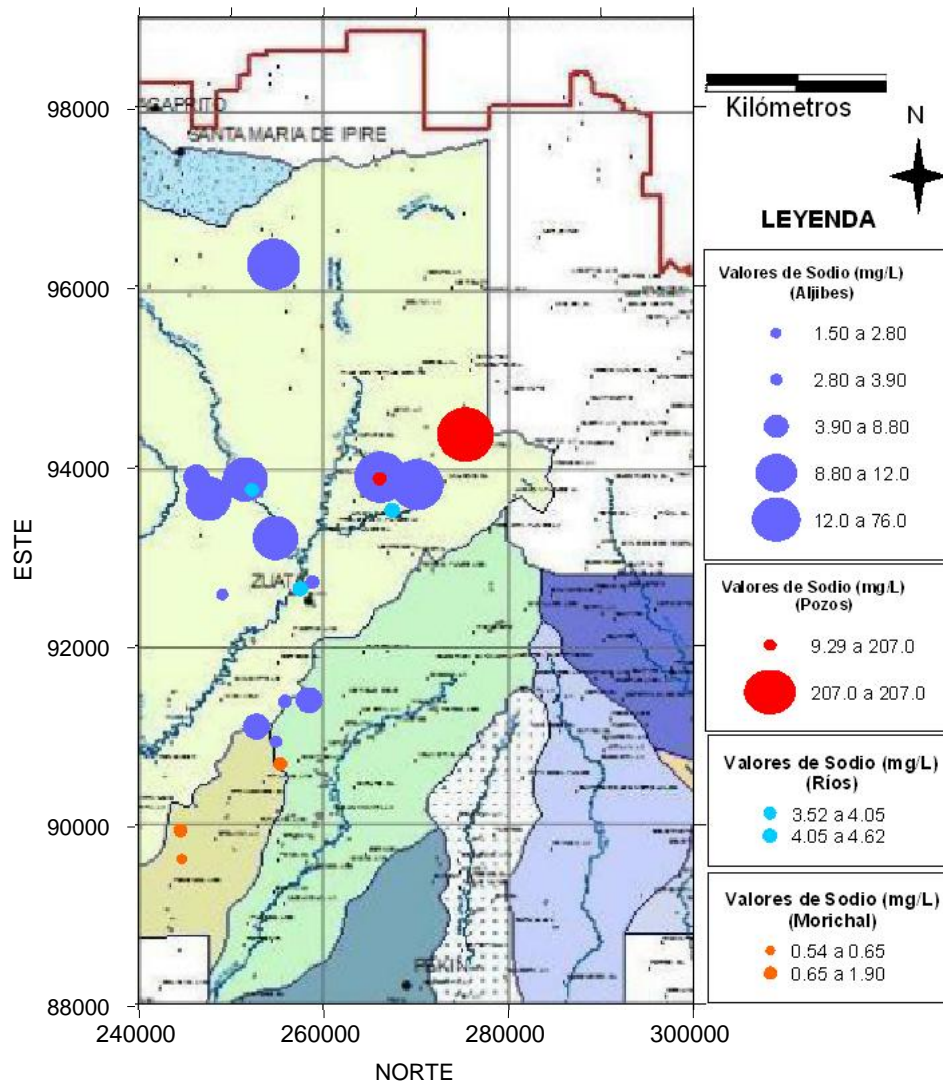


Figura 21. Mapa de distribución espacial para sodio.

Potasio

El ión potasio (K^+) a diferencia del Na^+ está presente en bajas concentraciones. La caja grafica obtenida para esta especie, mostrada en la figura 22 indica que su valor de fondo corresponde a 2,08 mg/L, con las concentraciones distribuidas en un intervalo que va desde 0,27 mg/L a 2,87 mg/L. Esta misma figura refleja la existencia de un valor anómalo que corresponde a 6,73 mg/L (Muestra *M7*) y dos valores extremos de 15,74 mg/L y 21,18 mg/L, asociados a las muestras *M24* Y *M2* respectivamente, ambas captadas en la zona norte del área de estudio.

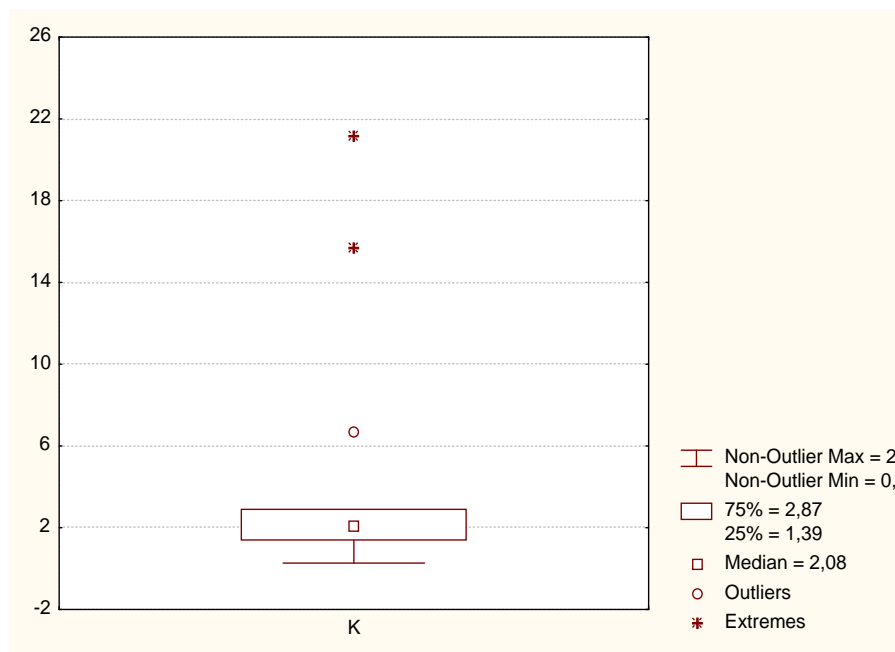


Figura 22. Caja gráfica para el Potasio.

El ión potasio no presenta una particular distribución espacial, en el área de estudio, tal como es observado en la figura 23.

Dentro de las características químicas del potasio esta su alta solubilidad, además de que es absorbido e inmovilizado fácilmente por minerales de arcillas (Illita), para formar parte de su estructura, minimizando de esta manera su disponibilidad en medio acuoso (Custodio y Llamas, 1976).

Este proceso de cambio de base con las arcillas es el que está controlando la distribución, y niveles de concentración del ión K^+ en las aguas subterráneas que son objeto de estudio. Particularmente los valores anómalos detectados se le pueden atribuir a actividades antrópicas como el uso de fertilizantes en la zona, que pudieran estarse infiltrando a través de las aguas de escorrentías.

Custodio y Llamas, (1976) señala que las áreas sometidas a actividades industriales, mineras y agrícola (a través de los fertilizantes), pueden mostrar altas concentraciones de K^+

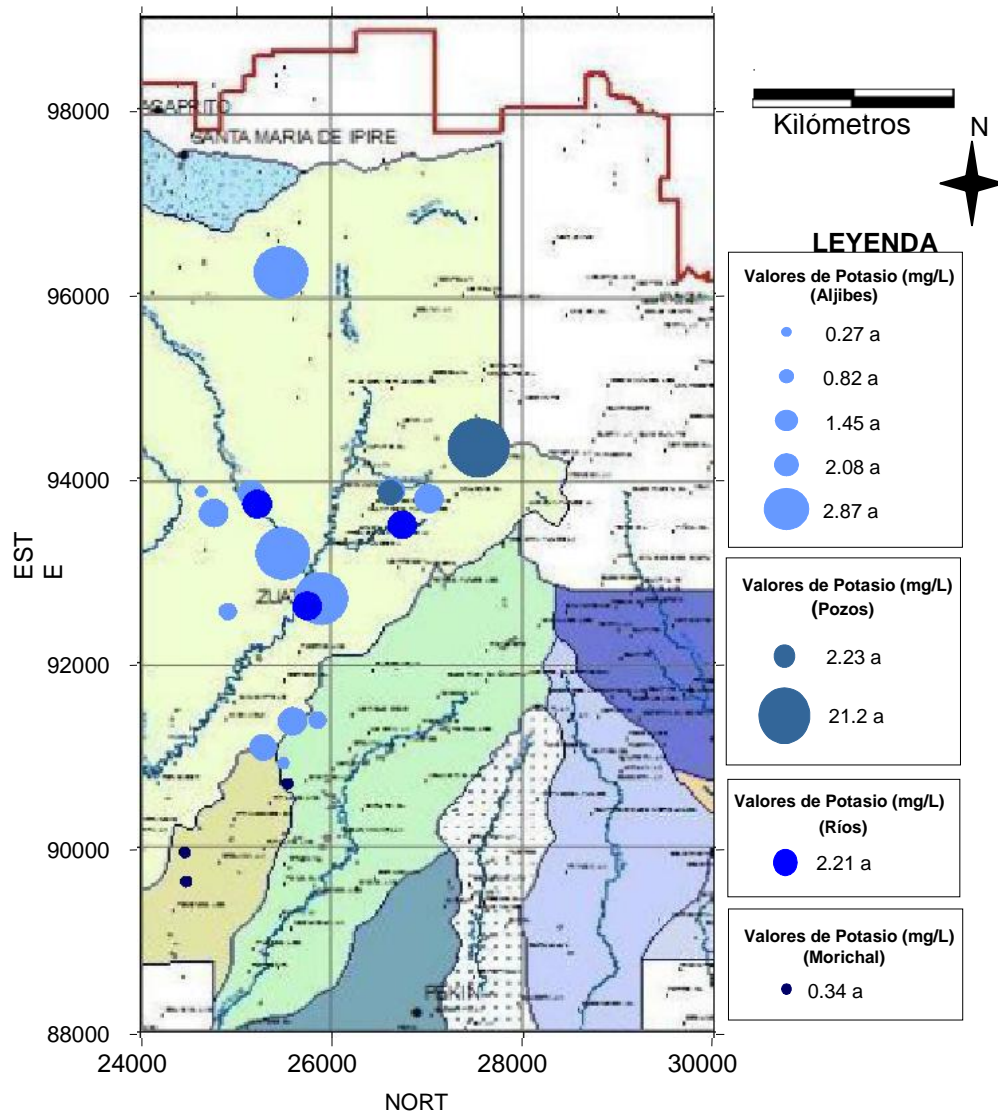


Figura 23. Mapa de distribución espacial del ión potasio.

Calcio

Después del ión sodio (Na^+), calcio (Ca^{2+}) es el más abundante entre los cationes determinados, sin embargo, las concentraciones son bajas en relación a lo esperado en aguas subterráneas. La figura 24 permite visualizar a través de la caja gráfica construida, un valor de fondo de 4 mg/L, agrupando los datos de concentración en un intervalo comprendido entre 0,30 mg/L y 11,09 mg/L. Así mismo fue identificado un dato anómalo (81,60 mg/L), correspondiente a la muestra (M2), captada en la zona norte del área de estudio

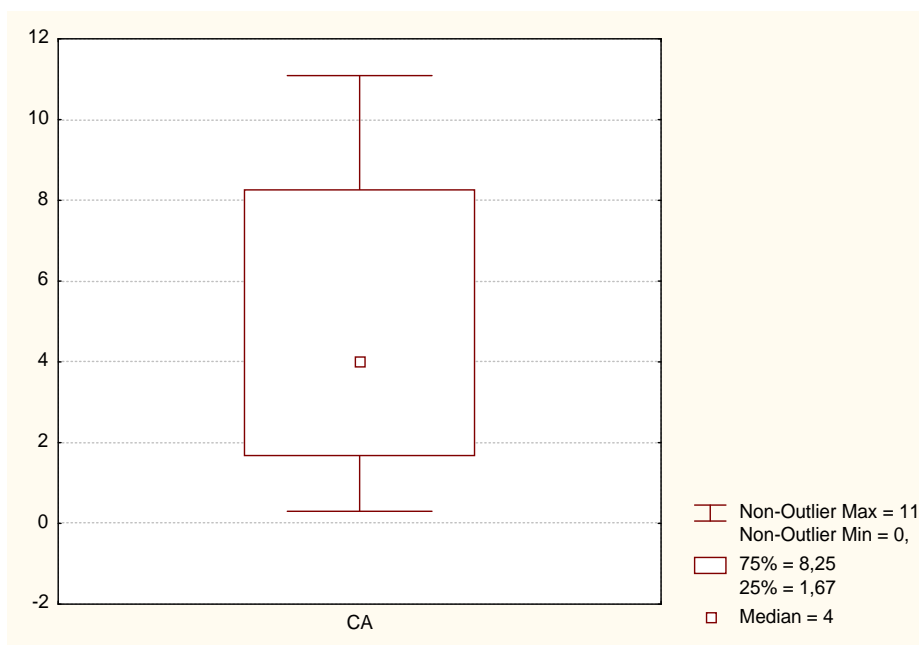


Figura 24. Caja gráfica para calcio.

La distribución espacial para esta especie, es presentada en la figura 25. En esta puede visualizarse una tendencia de valores bajos hacia el sur de la sub-cuenca, con respecto a los resultados de concentración más altos distribuidos hacia el norte de la sub-cuenca.

Custodio y Llamas, (1976) indican que la presencia de calcio, en el agua puede ser consecuencia de la disolución de calcitas, dolomitas, yeso y anhídritas. Sin embargo, es muy probable que estos valores de concentración para el sean producto de la disolución de cemento calcáreo asociados a las areniscas presentes en la litología de la zona.

González de Juana et al. (1980), señala que para la zona de estudio han sido identificadas areniscas micáceas, friables, de grano fino y colores gris claro a gris verdoso, interlaminada con lutitas gris a verdoso, y arcillitas sideríticas, así como algunas calizas arenosas

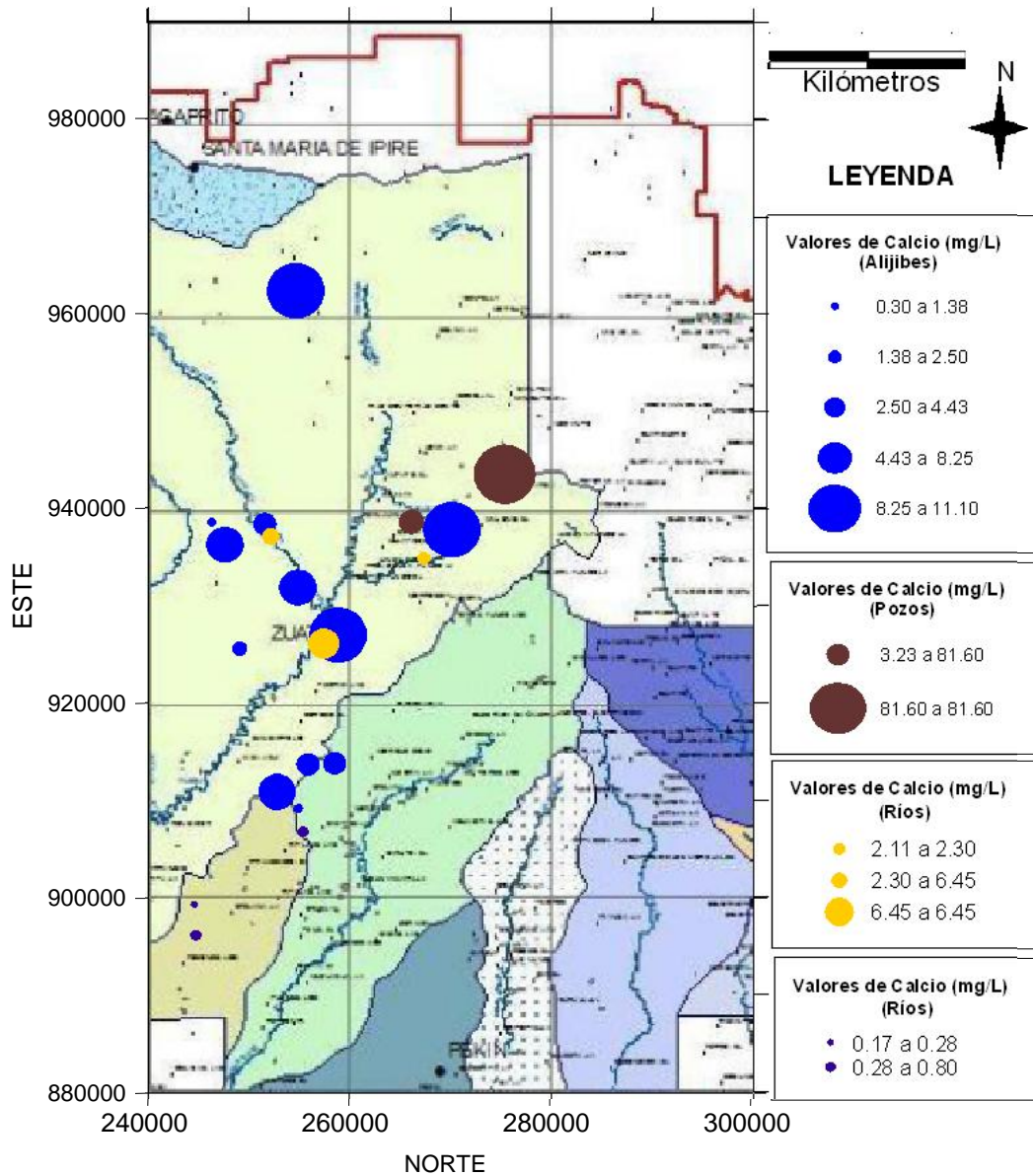


Figura 25. Mapa de distribución espacial de calcio.

Magnesio

El ión Mg^{2+} , es la especie que presenta las concentraciones más bajas para las aguas subterráneas captadas en este estudio. La figura 26 presenta la caja gráfica para este ión, mostrando que el valor de la mediana para este conjunto de valores es de 2,15 mg/L, agrupando los valores dentro de un intervalo que va desde 0,14 mg/L hasta 12 mg/L. Así mismo, es detectado un valor extremo de 297,50 mg/L, que corresponde a la muestra (M2), ubicada al noreste de la zona de estudio.

La figura 27, presenta la distribución espacial para el Mg^{2+} . Nótese que existe una tendencia de distribución similar a la mostrada por el Ca^{2+} y Na^{+} . Esto permite inferir que el proceso que está controlando la distribución de Mg^{2+} , es el intercambio iónico, o por cambio de base con las arcillas. Sin embargo, en algunas ocasiones la presencia de Mg^{2+} en las aguas subterráneas, está frecuentemente ligada a procesos de disolución de silicatos magnésicos y ferromagnesianos, como también dolomitas y calizas (Custodio y Llamas, 1976).

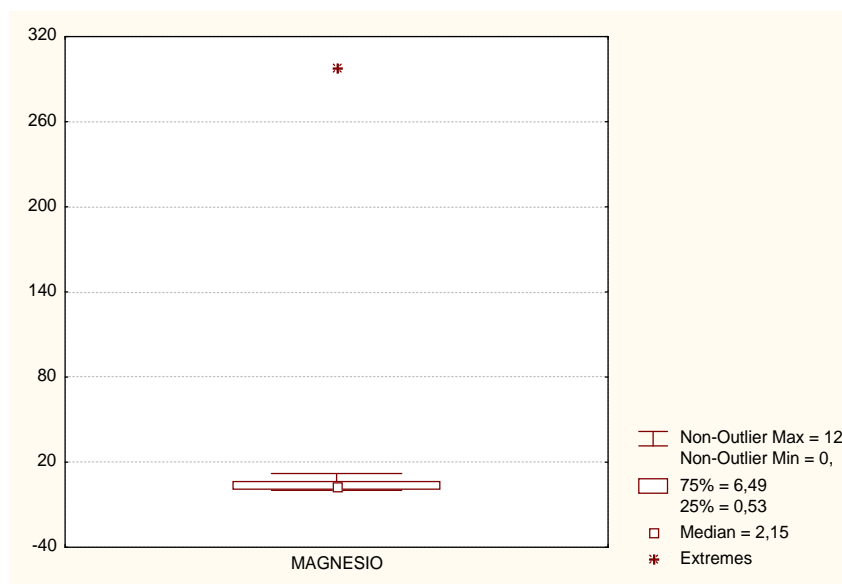


Figura 26. Caja gráfica para magnesio

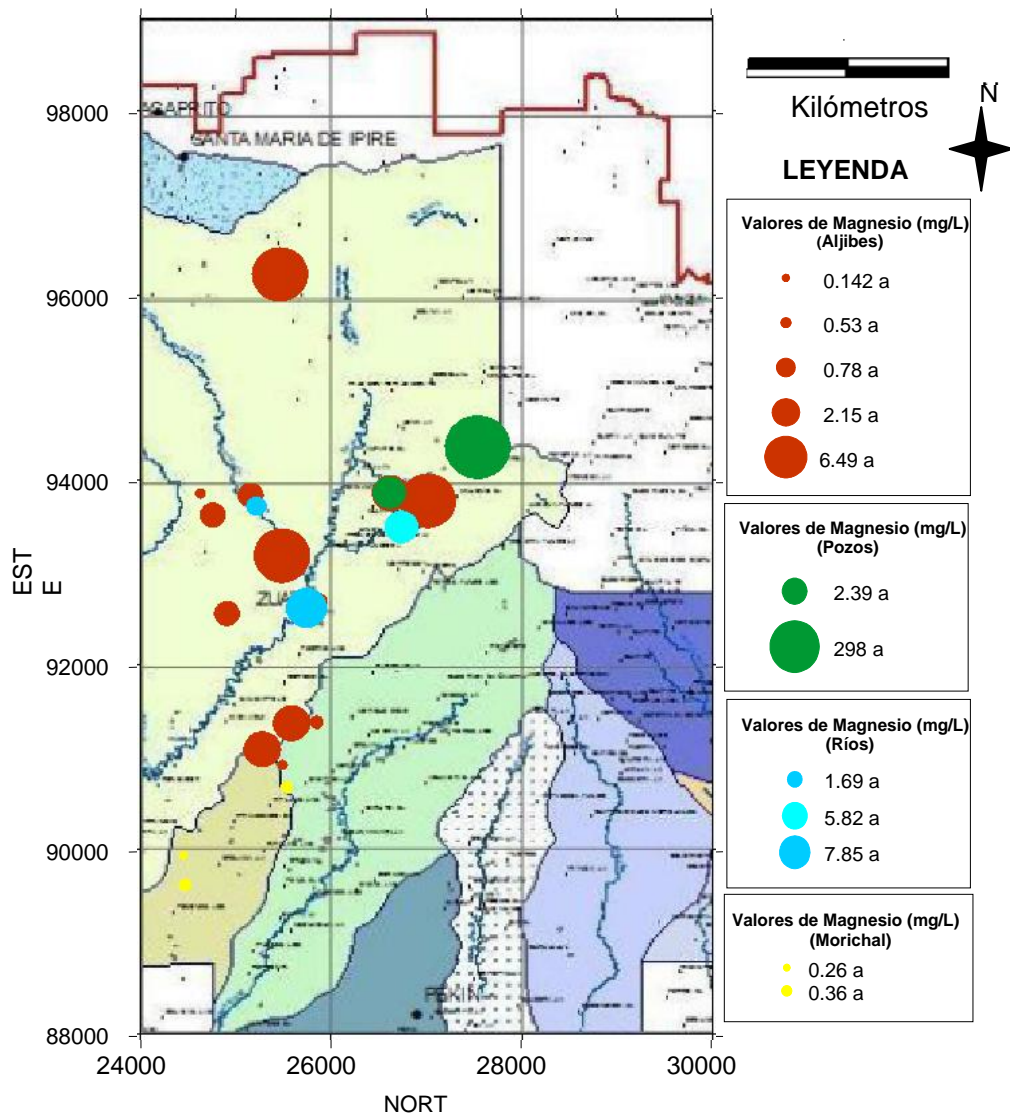


Figura 27. Mapa de distribución espacial para el magnesio.

Bicarbonato

Para efectos de este trabajo, y debido a que inicialmente no se determinaron los valores de concentración de HCO_3^- , fue realizado el cálculo de la concentración teórica de bicarbonato (HCO_3^-) en solución, proveniente de la hidrólisis de los diferentes minerales, es decir, por aporte litológico. Esto permitió tomando como base el método propuesto por Morantes (1997), plantear un modelo de aporte de HCO_3^- , a las aguas subterráneas y superficiales estudiadas. En el apéndice 6 se muestran las ecuaciones y cálculos empleados para la determinación del ión bicarbonato.

Una vez obtenidas las concentraciones de HCO_3^- , se procedió a construir la caja gráfica (figura 28). Nótese en esta figura que el valor de fondo corresponde a 41,44 mg/L, con un amplio intervalo que va desde 6,85 mg/L hasta 106,50 mg/L. De igual forma se observa la presencia de un valor anómalo cuyo valor es de 212,06 mg/L.

La distribución espacial de HCO_3^- mostrado en la figura 29, presenta un comportamiento similar al seguido por el pH. Esto permite indicar que este parámetro parece estar controlado principalmente por la concentración de HCO_3^- .

Los mayores valores observados para la zona norte del área de estudio, pueden deberse a la disolución de aluminosilicatos y silicatos, o probablemente a la disolución de carbonatos presente en los intersticios cementados de las areniscas allí presente. Hacia la zona sur es muy probable que la disolución de CO_2 atmosférico aportado como producto de la infiltración directa de agua usada para actividades antrópicas se constituya en una de las fuentes de HCO_3^- hacia las aguas subterráneas.

Resulta también importante destacar que un comportamiento similar a la distribución de bicarbonato, lo presentan parámetros como la conductividad y los SDT, por lo que éstos pudiesen también estar siendo controlados parcialmente por la concentración de HCO_3^- .

(Custodio y Llamas, 1976), indican que las fuentes más importantes de HCO_3^- a las aguas subterráneas es referido a la disolución de carbonatos y a la precipitación atmosférica.

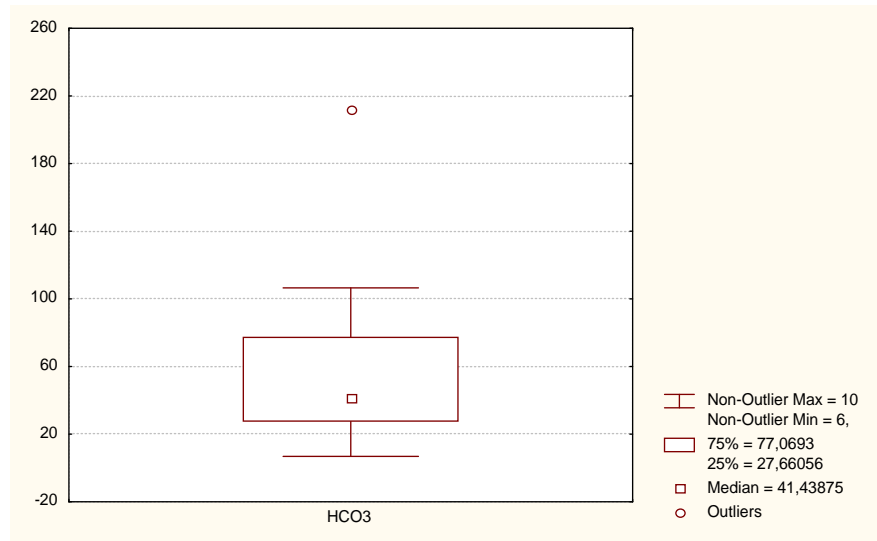


Figura 28. Caja gráfica para el bicarbonato

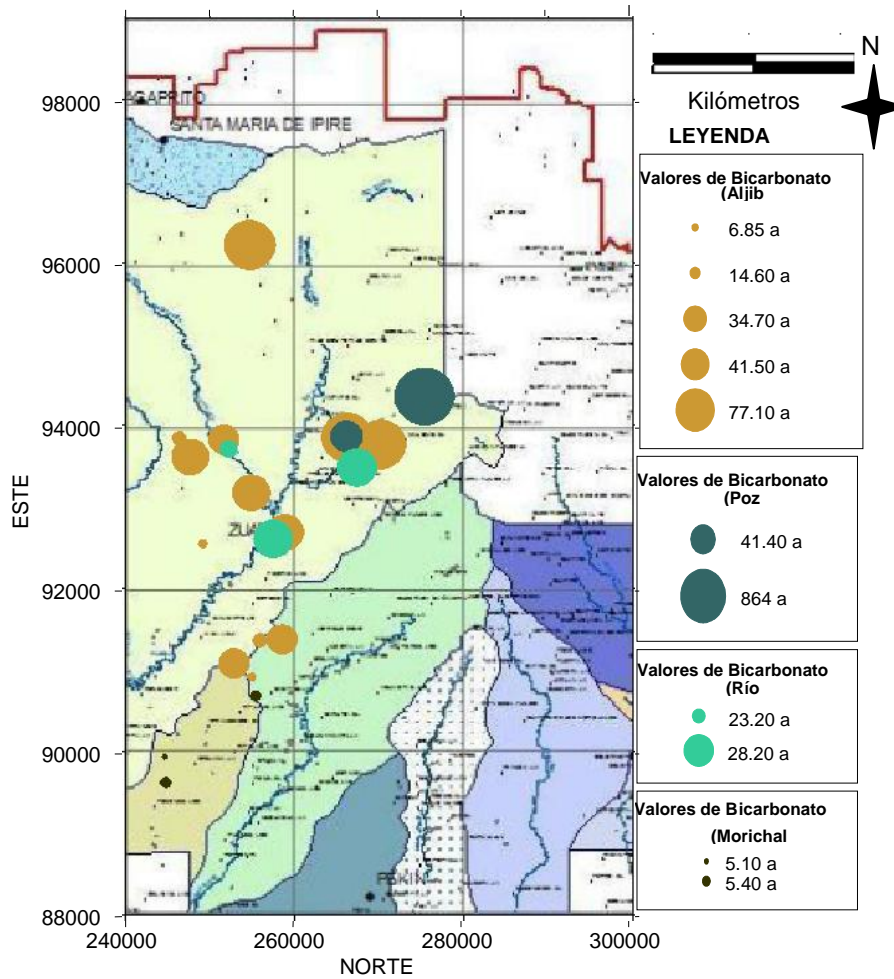


Figura 29. Mapa de distribución espacial para bicarbonato

Cloruro

El ión cloruro (Cl^-) es uno de los aniones que presenta los más bajos valores de concentración. En la caja gráfica construida para esta especie (figura 30), se detecta un valor de fondo de 2,70 mg/L, dentro de un intervalo que tiene como valor mínimo de 0,50 mg/L y un valor máximo de 9,00 mg/L.

La distribución espacial del ión Cl^- (figura 31), no muestra un patrón definido de distribución. De manera general, para estas aguas subterráneas las bajas concentraciones del ión Cl^- , apuntan a que estos valores son producto del aporte atmosférico, asociados a los procesos de evaporación atmosférica que permite su concentración de manera relativa

Durante los eventos de fuerte evaporación atmosférica, el agua de lluvia puede ser evaporada permitiendo la concentración de sales en la superficie del terreno. La mayor parte de Cl^- presente en las aguas subterráneas, suelen proceder de la disolución de halita (NaCl), y por la disolución de las partículas de material sólido existente en la atmósfera (Davis y De Wiest, 1971).

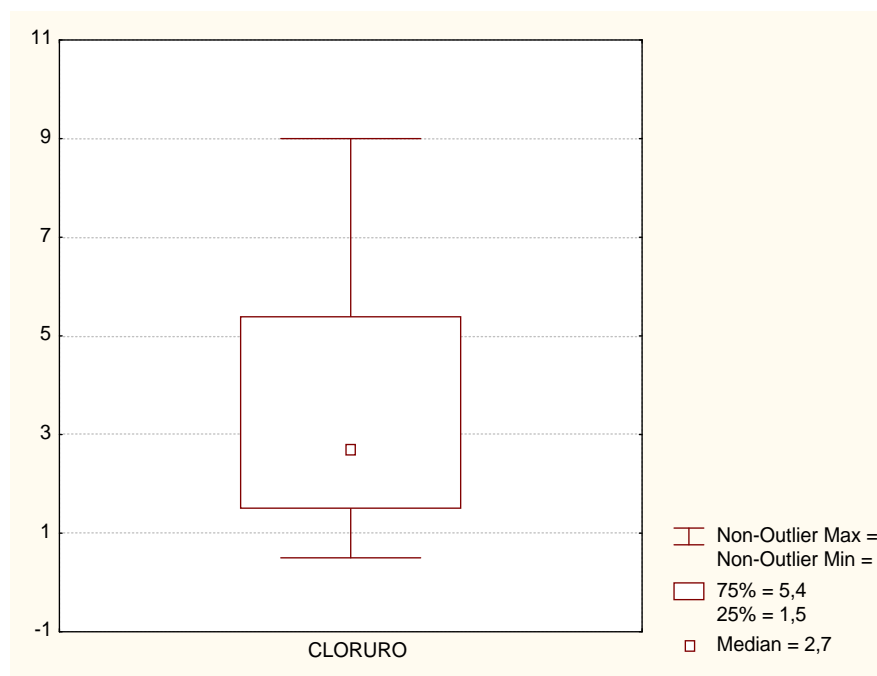


Figura 30. Caja gráfica para el cloruro

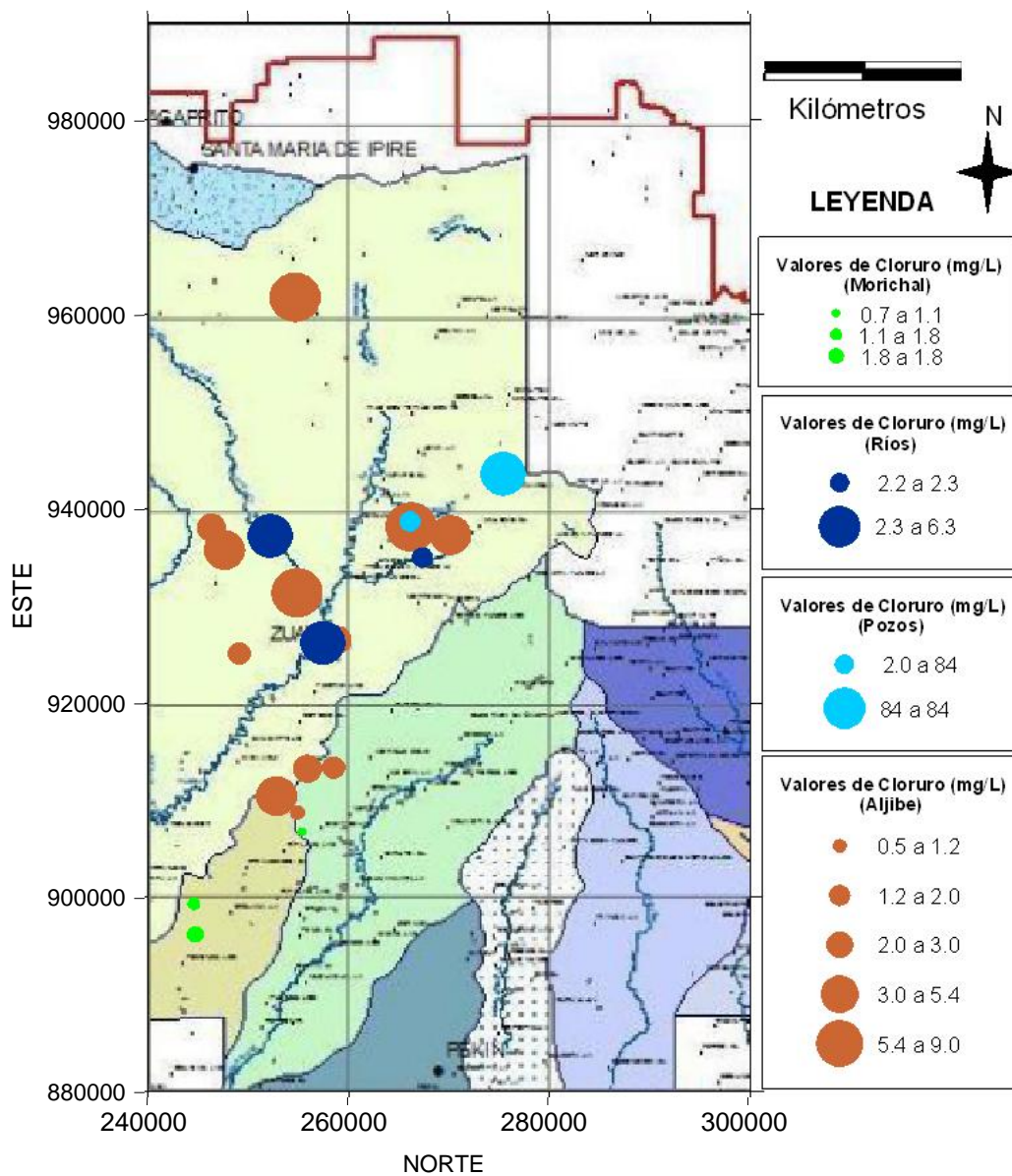


Figura 31. Mapa de distribución espacial del cloruro

Sulfato

En la figura 32, se observa la caja gráfica para el ión sulfato (SO_4^{2-}). Esta herramienta estadística señala que su valor de fondo para las muestras de aguas subterráneas estudiadas es de 3,22 mg/L con un intervalo que se encuentra entre 0 mg/L y 12,40 mg/L.

Nótese además en esta figura la presencia de un valor anómalo de 28,85 mg/L y un valor extremo de 720 mg/L, destacando que estos valores corresponden a las muestras *M24* y *M2*, respectivamente.

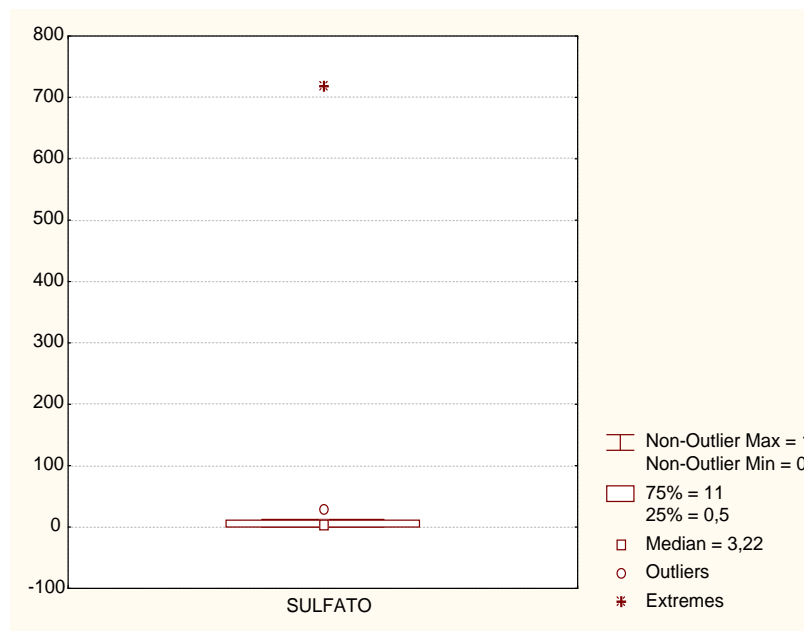


Figura 32. Caja gráfica para el ión sulfato

En cuanto a la distribución del SO_4^{2-} , la figura 33 señala una distribución con una tendencia que ubica a los valores de mayor concentración, en la zona norte de la sub - cuenca y los valores de menor concentración en la zona sur.

En general las concentraciones de SO_4^{2-} son relativamente bajas, no obstante para el caso de la zona sur, la principal fuente de SO_4^{2-} , pareciera ser de origen atmosférico. Mientras que en la zona norte, probablemente la disolución de sales de tipo yeso precipitadas producto de la evaporación, serian las responsables de los valores más altos. En cuanto a las muestras *M2* y *M24*, las altas concentraciones probablemente están asociadas a mayor tiempo de residencia e interacción con el sustrato rocoso, aunque no se descarta la influencia de aguas provenientes de actividades antrópicas como la agricultura, que al infiltrarse impactan sobre los acuíferos de la región.

Davis y Wiest (1971), indican que la presencia de SO_4^{2-} en aguas subterráneas puede deberse a la disolución de los minerales sulfatados contenidos en las rocas sedimentarias, tal es el caso de las arcillas orgánicas que pueden proporcionar grandes cantidades de sulfatos mediante la oxidación de la pirita (FeS_2).

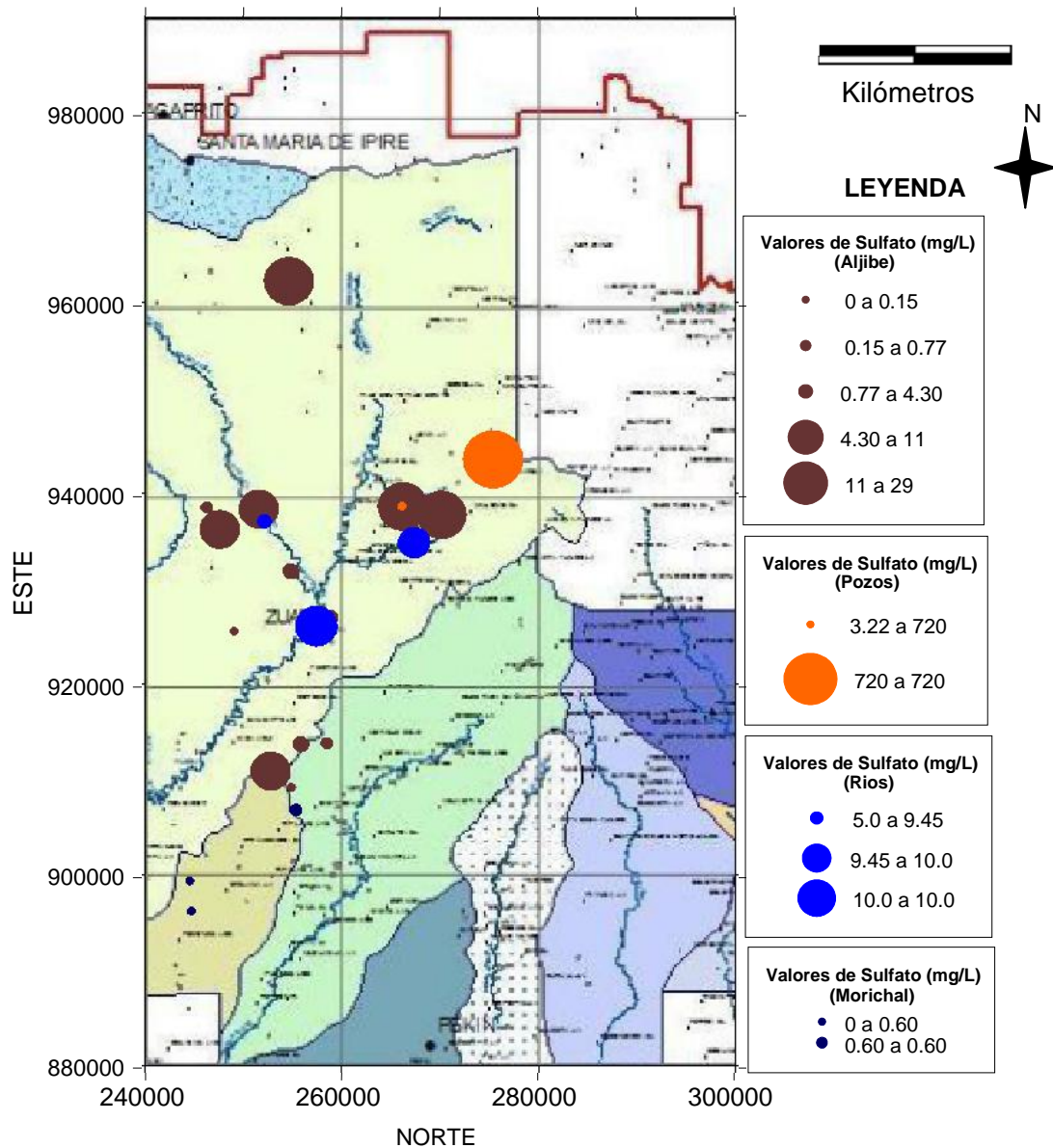


Figura 33. Mapa de distribución espacial del ión sulfato

Nitrato

El comportamiento de los valores de nitrato (NO_3^-), es mostrado en la caja gráfica presentada en la figura 34. Obsérvese que el valor de fondo corresponde a 3,40 mg/L, con un intervalo en el que se agrupan la mayoría de los resultados que está entre no detectado y 13,70 mg/L. Dentro del grupo de datos, existe un valor anómalo de 20,70 mg/L, que corresponde a la muestra *M7*.

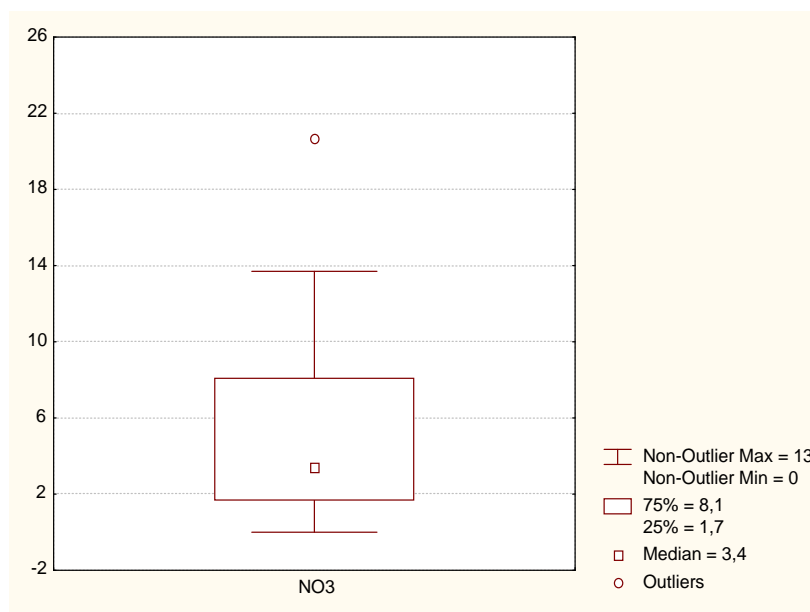


Figura 34. Caja gráfica para el nitrato

En el mapa de distribución espacial del NO_3^- , mostrado en la figura 35, puede observarse que las mayores concentraciones se distribuyen en la zona norte de la sub-cuenca. Cuando las aguas contienen concentraciones de nitrato por debajo de 10 mg/L se considera que el contenido es bajo, aunque en aguas subterráneas no contaminadas es raro superar unos pocos mg/L (Custodio y Llamas, 1976).

Davis y De Wiest (1971) señala que las concentraciones más frecuentes de NO_3^- oscilan entre 0,1 y 10 mg/L. Para el caso particular de las muestras que sobrepasan este valor (muestras *M2* y *M7*), es probable que en la zona esté ocurriendo un proceso de nitrificación natural, o el aporte provenga por las aguas residuales de las actividades agrícolas y ganaderas que se desarrollan en la zona.

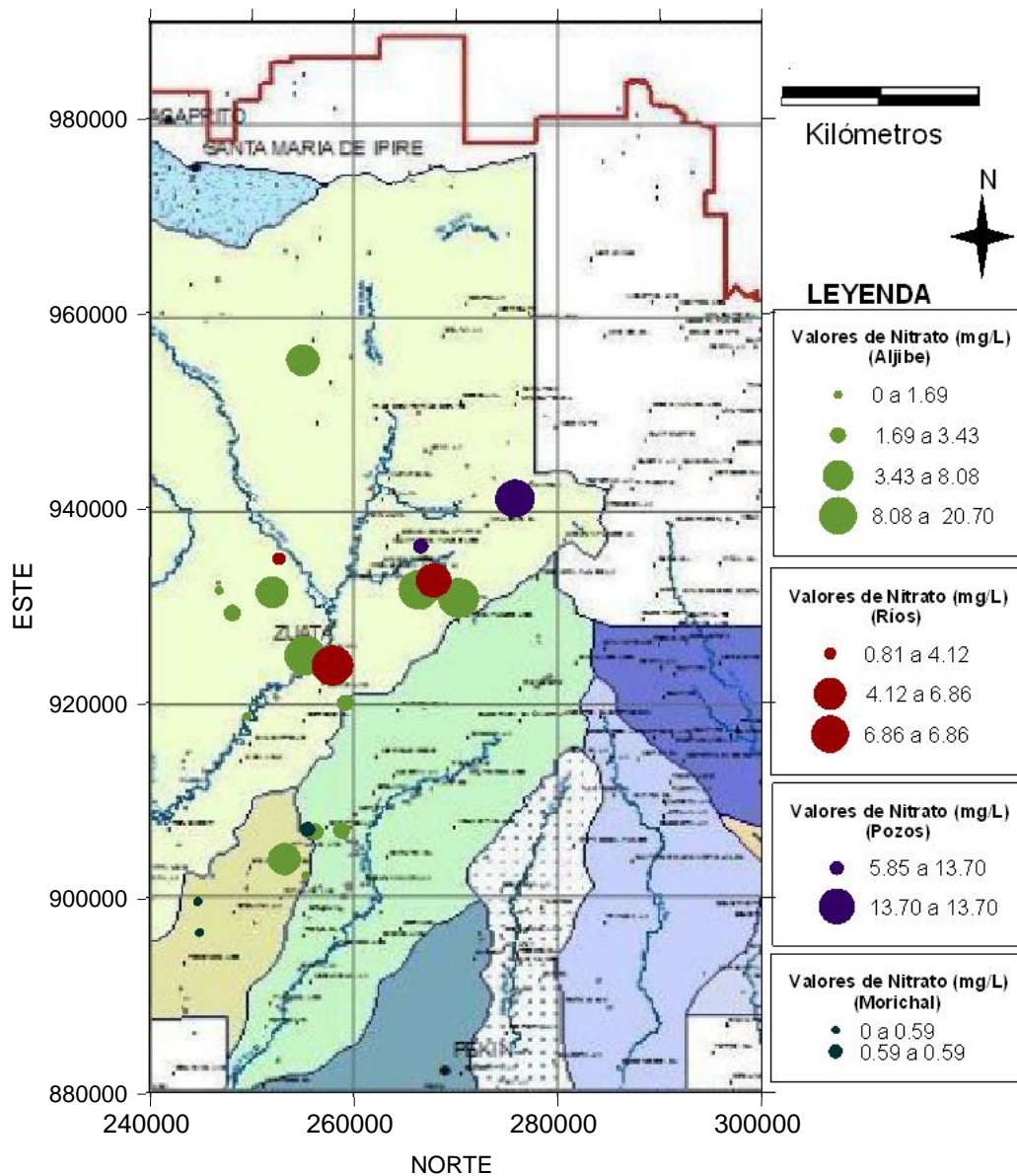


Figura 35. Mapa de distribución espacial para el nitrato

Diagrama de Piper

Con la idea de clasificar las 15 muestras de aguas subterráneas que están siendo objeto de estudio, fue elaborado el diagrama de Piper que se muestra en la figura 36. Este diagrama permitió identificar la presencia de tres tipos de agua, a saber: bicarbonatadas cálcicas ($\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$); bicarbonatada sódica ($\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$) y sulfatada cálcica ($\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$) que corresponde a la muestra *M2*.

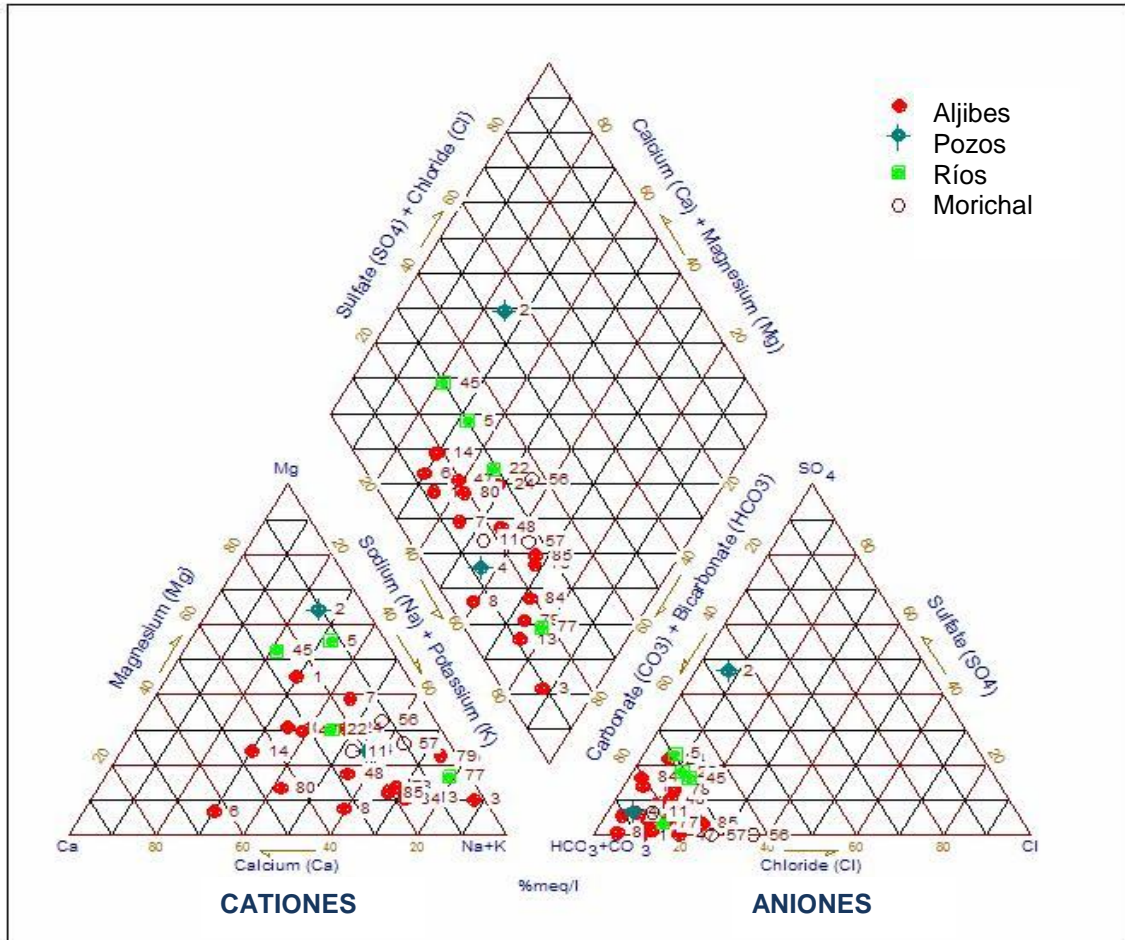


Figura 36. Diagrama de Piper para las muestras captadas.

Desde el punto de vista porcentual, el 44,44% de las muestras consideradas son de tipo $\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$, mientras que el 50% son de tipo $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$, el 5,55% restante responde a aguas de tipo $\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$, que corresponde a la muestra *M2*.

Estos tipos de agua no presentan una distribución espacial que pudiese estar definida por algún proceso en particular (figura 37); sin embargo, es probable que procesos puntuales controladores de la composición química como la interacción agua-roca y la evaporación, sean los responsables de estas características químicas, así como la presencia de flujos locales y regionales del agua durante su evolución a través del subsuelo.

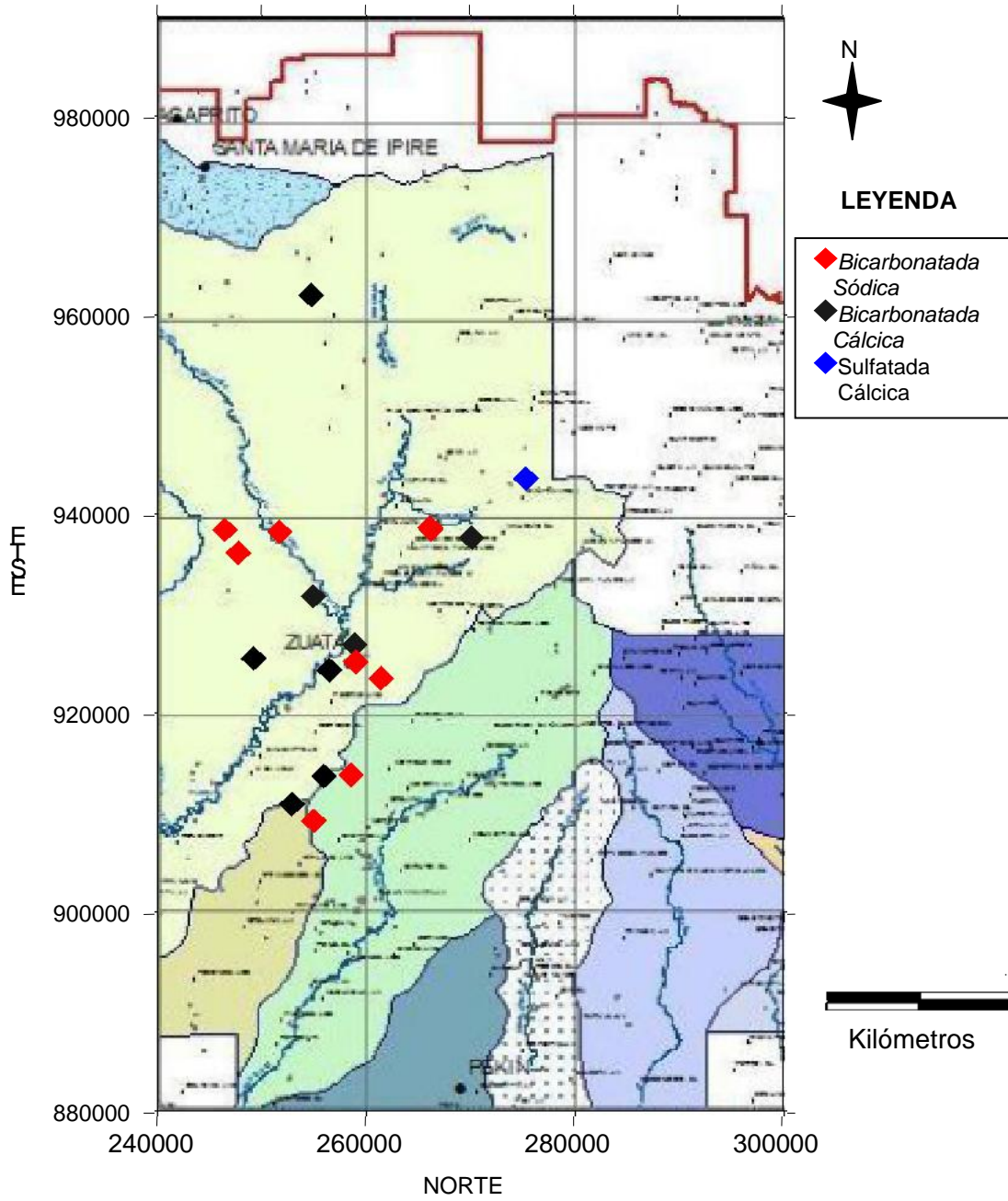


Figura 37. Mapa de distribución espacial de los tipos de agua.

Procesos controladores de la composición química de las aguas subterráneas .

Con la elaboración del diagrama de Piper se lograron identificar el ión dominante en las aguas estudiadas que resultaron ser bicarbonatadas (HCO_3^-). Con el objetivo de evaluar el comportamiento y posible origen de esta especie fue graficada la relación de este anión en mmol/L frente a la conductividad de campo.

La figura 38, muestra la relación de HCO_3^- en función de la conductividad de campo. De acuerdo con esta grafica, existe una buena correlación ($R^2 = 0,9972$) entre las variables consideradas, indicando que la concentración de HCO_3^- en las aguas estudiadas, está controlando la conductividad de campo.

De igual manera esta correlación permite validar los resultados de generación del modelo para la determinación de HCO_3^- teórico que se realizó en función del aporte litológico, específicamente por la hidrólisis de los principales minerales constituyentes de la roca.

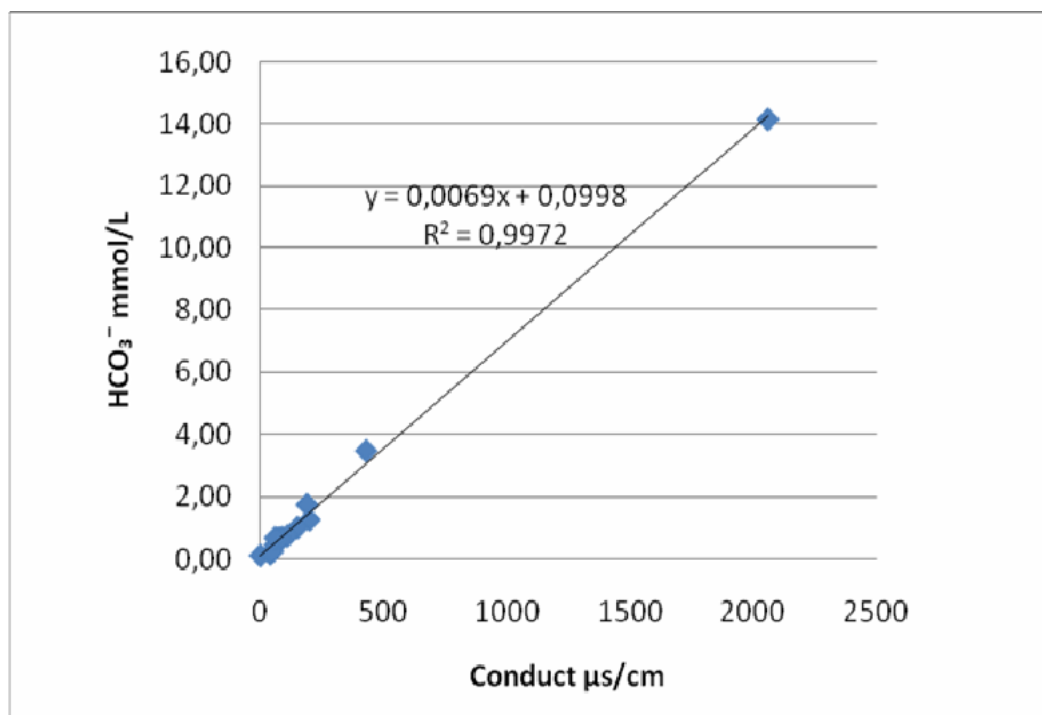


Figura 38. Relación de la concentración de HCO_3^- contra la conductividad de campo

En el mismo orden de ideas, con el fin de definir los procesos que puedan estar controlando la composición química de las aguas, que a su vez definen los tipos, seguidamente se usará el diagrama de Gibbs, aplicado en estudios similares por Rajmohan y Elango, (2004).

Este tipo de diagramas utiliza la concentración de los sólidos disueltos totales (SDT) en función de las relaciones $(Na^+ + K^+) / (Na^+ + K^+ + Ca^{2+})$, medidos en meq/L. Estas relaciones permiten establecer tres zonas encerradas en un bumerang, que corresponden a los posibles procesos controladores de la composición química del agua: precipitación, interacción agua-roca y evaporación.

El diagrama de Gibbs obtenido para el total de muestras de aguas subterráneas, se presenta en la figura 39. En él se observa que la mayoría de las muestras se ubican en el campo correspondiente al proceso de precipitación de sales, así mismo, se observa una leve tendencia hacia el proceso de interacción agua-roca. Es importante señalar que existe un grupo de muestras que no entran dentro del área del bumerang, indicando la posibilidad de la influencia de otros factores. No obstante, la distribución observada apunta a que el proceso dominante, es el de la precipitación, manifestándose en el incremento de la concentración de Na^+ en las aguas, ayudado por procesos de evaporación-disolución y probablemente por intercambio iónicos $Na^+ - Ca^{2+}$. Lo importante de este fenómeno, es la interacción de las aguas subterráneas con la fracción arcillosa propia de la litología de la zona. Esencialmente ocurre en los minerales de arcilla que poseen un grado notable de capacidad de quimisorción (Custodio y Llamas, 1976).

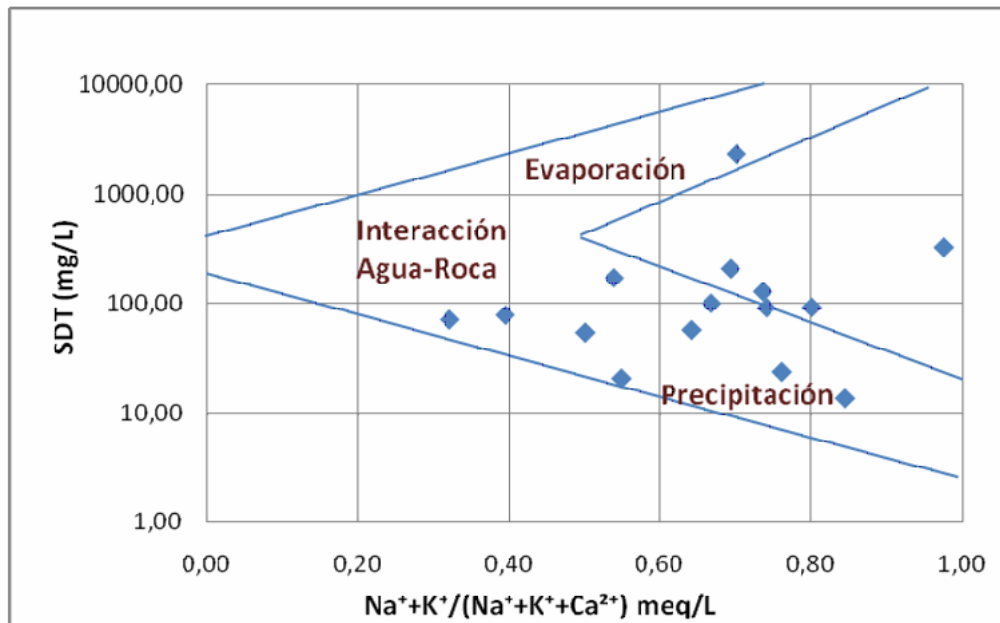


Figura 39. Diagrama de Gibbs usado para identificar los procesos controladores de la composición química de las aguas subterráneas a través de la relación $SDT - (Na^+ + K^+) / (Na^+ + K^+ + Ca^{2+})$.

Intercambio iónico

Las relaciones iónicas fueron establecidas tomando como base el marco geológico de la zona, los posibles procesos controladores de la composición química inferidos a través de los diagramas de Gibbs y así como también los resultados obtenidos en el diagrama de Piper.

Las relaciones entre los iones disueltos en el agua, generan información en cuanto al sustrato rocoso que atraviesan, así mismo permiten indicar la influencia de cualquier otro fenómeno modificador.

La siguiente gráfica que se presenta en la figura 40, muestra la relación $(Na^+ + K^+)$ frente a $(Na^+ + K^+ + Ca^{2+})$. En esta grafica se observa que existe una buena correlación lineal, que permite inferir que el proceso dominante es el de la interacción agua - roca, manifestándose a través del intercambio iónico, donde el agua se enriquece en Na^+ con una disminución relativa en la concentración de Ca^{2+} , el cual esté probablemente sorbido por las arcillas presentes en la litología que constituyen la zona de estudio.

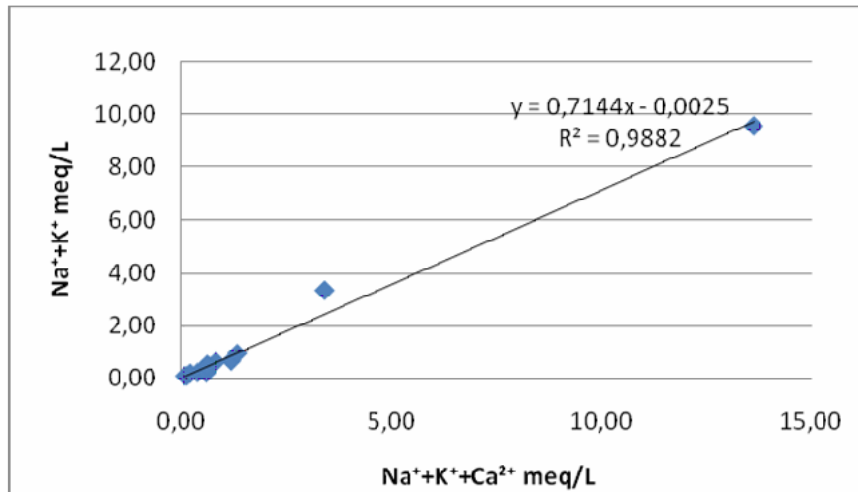


Figura 40. Relación entre $(\text{Na}^+\text{+K}^+)$ y $(\text{Na}^+\text{+K}^+\text{+Ca}^{2+})$

(Jalali, 2005) establece la relación entre los iones $(\text{Ca}^{2+}\text{+Mg}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-HCO}_3^-)$ y $(\text{K}^+\text{+Na}^+\text{-Cl}^-)$, con la finalidad de evaluar los procesos de meteorización de silicatos e intercambio iónico. En la figura 41 se muestra la grafica obtenida para esta relación iónica para los datos obtenidos en este trabajo.

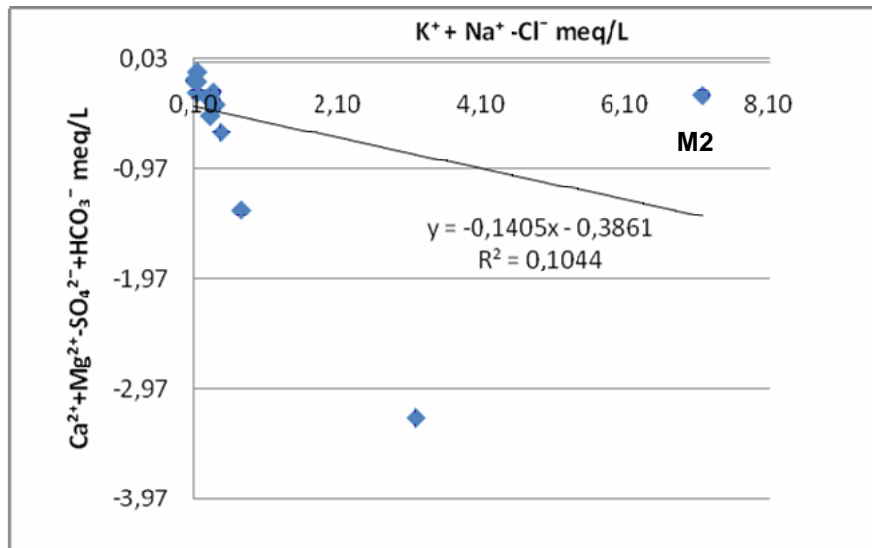


Figura 41. Relación entre $(\text{Ca}^{2+}\text{+Mg}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-HCO}_3^-)$ y $(\text{K}^+\text{+Na}^+\text{-Cl}^-)$

Obsérvese que la figura anterior no muestra una buena correlación, quizás a consecuencia de las elevadas concentraciones iónicas que presenta la muestra *M2*, que le confieren características químicas diferentes al resto del grupo de muestras, la cual seguramente su composición debe estar influenciada por procesos distintos al mostrado mediante esta relación. Esta muestra en la grafica anterior se representa como *M2*.

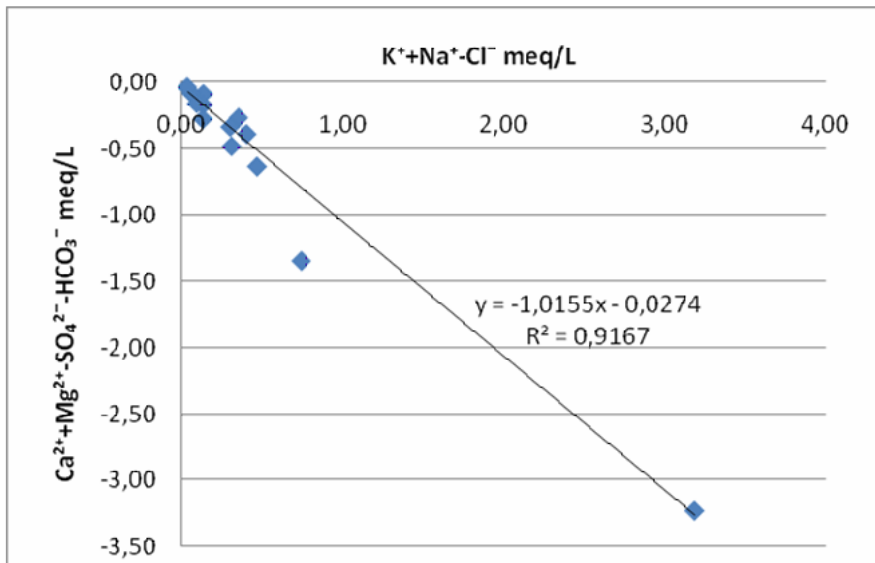


Figura 42. Relación iónica entre $(Ca^{2+}+Mg^{2+}-SO_4^{2-}-HCO_3^-)$ y $(K^++Na^+-Cl^-)$ sin considerar la muestra *M2*.

Sin embargo, cuando se correlacionan nuevamente las mismas variables pero sin incluir la muestra *M2*, es obtenida la gráfica mostrada en la figura 42. En esta gráfica se observa buena correlación entre las variables consideradas, con un $R^2 = 0,9167$ y una pendiente $m = -1,0155$. (Jalali, 2005) señala que en las aguas cuya relación es lineal, con una pendiente cercana a -1 , indica que el proceso que está operando es de intercambio iónico con la participación Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} como iones intercambiables.

Para el caso particular de las muestras de aguas subterráneas, del sector este de la sub-cuenca del río Zuata, esta relación iónica refleja un aumento en las concentraciones de Na^+ y K^+ con una disminución relativa de la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} o un aumento relativo de SO_4^{2-} y HCO_3^- .

Generalmente el proceso de intercambio iónico, ocurre en los acuíferos que presentan fracción arcillosa cuyos minerales poseen Na^+ intercambiable. Así mismo este proceso viene acompañado por la disolución de carbonatos en la medida que el Ca^{2+} es retirado del agua y es reemplazado por Na^+ , produciendo además un incremento en las concentraciones de HCO_3^- (Drever, 1997).

Disolución de silicatos, aluminosilicatos y carbonatos

La geología en la zona de estudio está dominada en casi toda su área por una unidad litológica muy uniforme representada por la Fm. Quebradón y Chaguaramas, todas ellas conformadas por alternancia de areniscas y algunas lutitas; así mismo parcialmente por la Fm. Las Piedras constituida por areniscas micáceas, friables, de grano fino y colores gris claro a gris verdoso, interlaminada con lutitas gris a verdoso, arcillitas sideríticas, así como también son identificadas algunas calizas arenosas (ESCSAJFPO, 2007)

La presencia de aguas del tipo $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ y $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ parecen estar asociadas con la disolución de silicatos, aluminosilicatos y carbonatos.

Con la finalidad de verificar el proceso de disolución de estas facies minerales, se muestra la relación HCO_3^- y la sumatoria de cationes en meq/L, mostrada en la figura 43. Nótese que nuevamente la muestra *M2*, dada sus características químicas, desvía la mejor tendencia a pesar de la buena correlación que existe entre las variables consideradas.

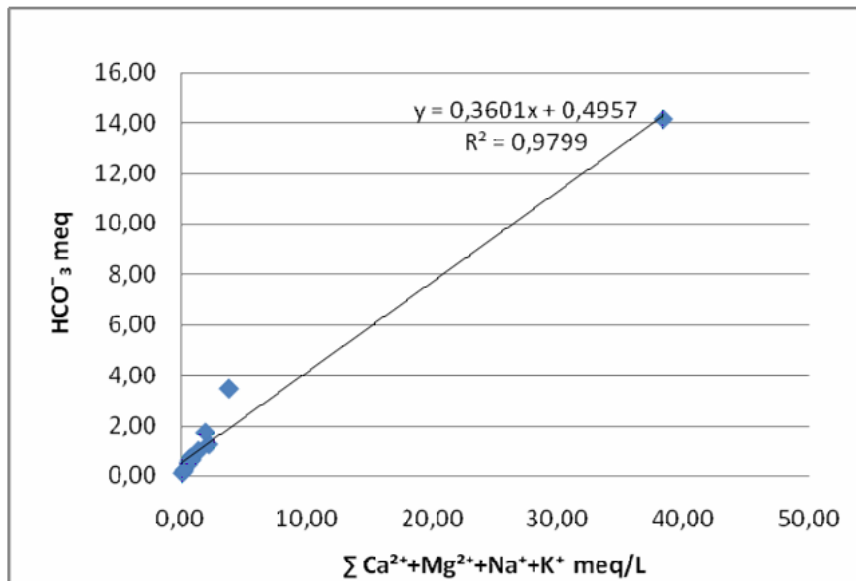


Figura 43. Relación de la concentración de HCO_3^- contra la sumatoria de los cationes

Sin embargo al no tomar en cuenta esta muestra es obtenida una tendencia lineal, cuyo, coeficiente de correlación es $R^2 = 0,9488$, con una pendiente igual a 0,84 (figura 44).

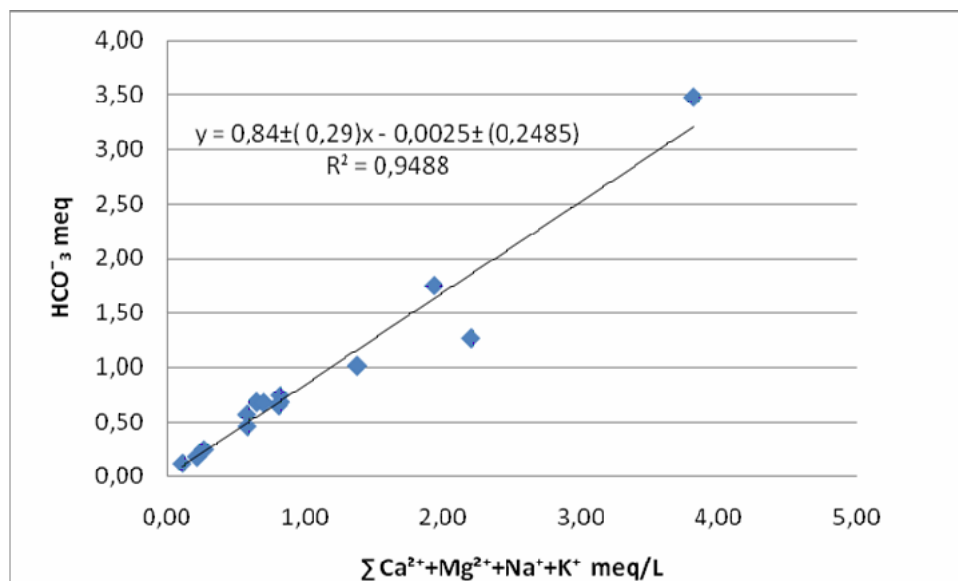


Figura 44. Relación de la concentración de HCO_3^- contra la sumatoria de los cationes

Esta relación sugiere que se está llevando a cabo un proceso de disolución de silicatos y aluminosilicatos que contribuye con el aporte de estos iones a solución. Este fenómeno ocurre cuando el agua meteórica cargada con CO_2 , entra en contacto con el sustrato rocoso, disolviendo los minerales y colocando la sílice en solución (Ferreira, 2007).

En el mismo orden de ideas, seguidamente las figuras 45 y 46 muestran las relaciones existentes entre Ca^{2+} frente a HCO_3^- , Na^+ en función HCO_3^- , respectivamente. En general ambas relaciones muestran una buena correlación, permitiendo reafirmar que el proceso de disolución de silicatos y aluminosilicatos, constituyen una de las fuentes de Na^+ y Ca^{2+} en las aguas subterráneas.

Sin embargo, la pérdida de la linealidad de estas relaciones al incluir la muestra *M2*, permite inferir que probablemente existe otro proceso que controla la presencia de estas especies en solución.

Las elevadas concentraciones de iones que presenta la muestra *M2* probablemente están asociadas a disoluciones de sales como yeso y halita, que podrían estar presentes en la superficie del suelo como producto de la alta evapotranspiración y precipitación de estas sales.

(Custodio y Llamas, 1976) indican que en las épocas húmedas se puede producir recargas, pues hay sobrantes de agua después de reconstruir la reserva de agua del suelo. Las primeras fracciones de esa infiltración pueden ser notablemente más salinas que las siguientes y pueden contener altas concentraciones de (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+}) debido al lavado de las sales solubles depositadas en la época seca precedente.

La zona de estudio presenta unas condiciones de terrenos de gran aridez, por lo tanto es muy probable que el lavado de estos terrenos, considerando además que el muestreo fue hecho en temporada lluviosa, tenga una marcada influencia en las altas concentraciones de iones que presentan estas muestras.

Otro factor que pudiese estar influyendo en la composición de esta muestra, se refiere a las características del pozo; que posee 100 m de profundidad, con lo que el tiempo de residencia puede ser lo suficiente de manera tal que aumente la solubilidad del sustrato rocoso.

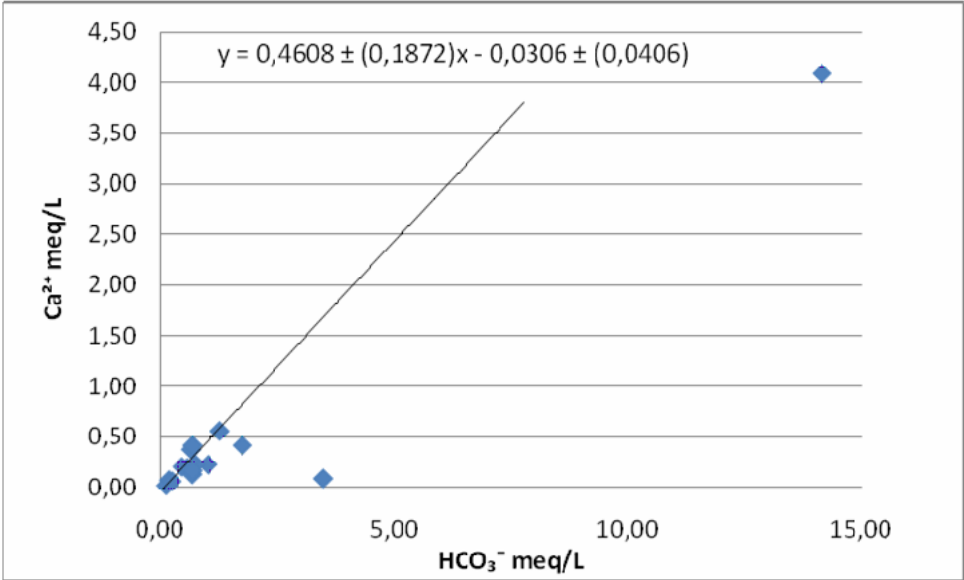


Figura 45. Relación iónica de Ca²⁺ entre HCO₃⁻

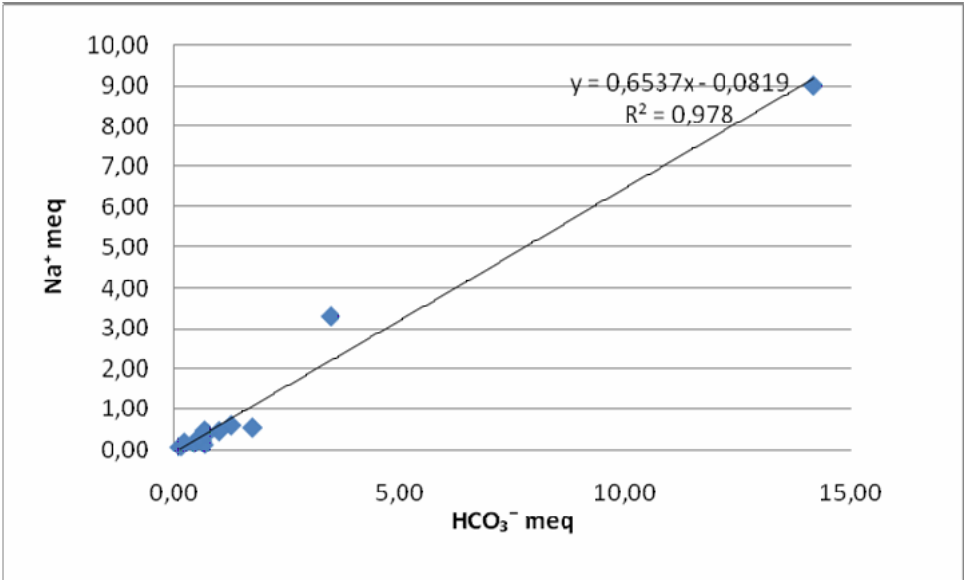


Figura 46. Relación iónica de Na⁺ entre HCO₃⁻

Proceso de evaporación y precipitación de sales

Para comprender los procesos de evaporación y precipitación de sales, resulta interesante conocer las condiciones climáticas asociadas a la zona de estudio.

Precipitación atmosférica

El promedio anual de las precipitaciones atmosféricas para la zona de estudio, oscila entre 900 mm y 1100 mm anuales, con un período seco de 5 a 6 meses, aumentando las lluvias de Oeste a Este. Se definen claramente dos estaciones o períodos; uno lluvioso y uno seco.

El régimen de precipitación en el área de estudio está influenciado por la convergencia intertropical, establecida en la zona en el mes de mayo, activa hasta el mes de noviembre (ESCSAJFPO, 2007).

En los seis meses más lluviosos (mayo-octubre) se sucede entre el 82% y 85% de la precipitación anual, mientras que en los seis meses restantes (noviembre-abril) ocurre solo entre el 14% y 18%, de la precipitación anual (tabla 1). Existen en el área siete estaciones meteorológicas, que midieron valores que oscilan entre 890 mm anuales en San Diego de Cabrutica y 1146 anuales en Altamira, para el período 1971 -2002.

Tabla 1. Porcentaje de precipitación

Estación - Lluvia	E	F	Mr	Ab	My	Jn	Jl	Ag	S	O	N	D	% My-Oc
Santa María Ipire 1127 mm (66-01)	0,9	0,3	0,8	3,6	7,8	15	17	19	14,2	11,5	7,4	3	84,0
Loma del Viento 1019 mm (71-96)*	0,4	1,1	0,5	4,7	6,8	14	16	19	15,1	10,8	8,1	3,1	82,2
Altamira 1146 mm (69-00)*	0,2	0,3	0,7	3,1	9,6	15	18	20	15,1	8,5	7,3	2,3	86,2
Zuata 988 mm (71-02)	0,7	0,8	0,9	3,0	8,9	16,2	19,6	18,8	12,8	10,3	6,0	2,1	86,2
San Diego Cab 890 mm (71-02)	0,6	0,8	1,4	3,7	10	16	17	17	14,5	10,2	6,2	2,4	84,8
Uverito 1029 mm (71-02)	0,9	1	1	4,3	8,6	16	17	20	13,1	9,27	6,1	3	83,7
Barrancas Zuata 1087 mm (69-95)	0,7	0,4	1,2	3,9	7,7	17	18	20	14,3	9,43	5,3	2,2	86,3

Fuente: Cálculos propios

Tomado de (ESCSAJFPO, 2007)

La tabla 2 muestra la precipitación media mensual medida en (mm). En esta tabla se puede observar que los totales mensuales medidos en el período (1971 -2002), se distribuyen bajo un régimen de lluvia que presenta un máximo bien definido (régimen unimodal). Este ocurre entre los meses de junio y octubre, siendo agosto el mes más lluvioso en la mayoría de las estaciones. Los meses de enero, febrero y marzo son los meses más secos, con precipitaciones generalmente menores a 13 mm mensuales.

Tabla 2. Porcentaje de precipitación media mensual

Estación - Lluvia	E	F	Mr	Ab	My	Jn	Jl	Ag	S	O	N	D	Total
Santa María Ipire (66-01)	10	4	9	41	88	165	192	211	160	130	83	34	1127
Loma del Viento (71-96)*	4	11	5	49	52	146	169	198	157	112	84	32	1019
Altamira (69-00)*	3	3	8	35	110	172	203	232	173	97	83	27	1146
Zuata 931 mm 71-02	6	8	9	30	88	160	193	186	127	101	59	21	988
San Diego Cabrutica 71-02	5	7	13	33	90	147	150	148	129	91	55	21	890
Uverito 71-02	9	10	10	44	89	162	178	201	135	95	63	31	1029
Barrancas Zuata 69-95	8	4	13	43	84	184	193	220	155	103	57	24	1087

* El asterisco significa que se tomaron los datos de cada mes, sin el agrupamiento que aparece a veces de varios meses juntos. Es decir, que pudo ser que se sumaron en estos casos, por ejemplo 15 junios, 17 julios, 16 septiembres.

Tomado de (ESCSAJFPO, 2007)

La figura 48 muestra la curva de precipitación media mensual, nótese que la curva de todas las estaciones tienen la misma tendencia, con cinco meses con altas precipitaciones por encima de 100 mm (junio - octubre), dos meses transicionales con precipitaciones que oscilan entre 110 y 55 mm (mayo y noviembre) y cinco meses muy secos (diciembre-abril), donde las precipitaciones mensuales son menores a 49 mm (diciembre-abril).

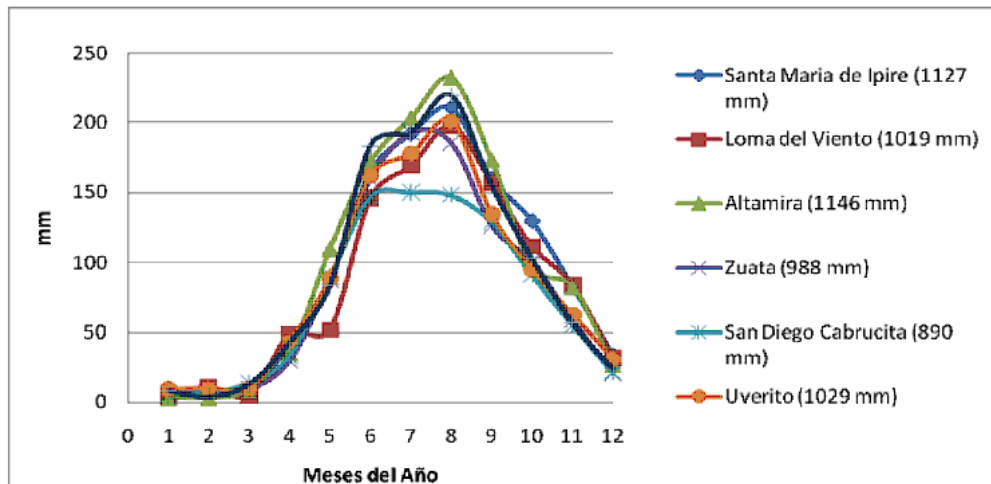


Figura 48. Precipitación media mensual

Precipitación y evapotranspiración

El agua de lluvia normalmente aporta sales que son cedidas al terreno con el agua de infiltración. Esta agua ocupa total o parcialmente los poros del suelo, y donde tiene oportunidad de disolver anhídrido carbónico y ácidos húmicos procedentes de la descomposición de la materia orgánica.

Si la pluviometría es mayor que la evapotranspiración, existe un lavado continuo del suelo y todas las sales que este aporta, pasan a los acuíferos subyacentes. Si la evapotranspiración real es mayor que la pluviometría, el agua de lluvia no alcanza a los acuíferos subyacentes y las sales aportadas por ella misma o tomada de la parte superior del terreno, se acumulan en el mismo pudiendo llegar a formar potentes costras (Custodio y Llamas, 1976).

El análisis de estos fenómenos en la sub-cuenca del río Zuata, se llevó a cabo a través de un Balance Hidrico. Según ESCSAJFPO (2007) la estación húmeda para la zona de estudio, comienza en el mes de mayo, lo que permite un período de recarga que empieza en el mes de junio, que permite la ocurrencia del proceso de almacenamiento de agua en el suelo desde esta fecha hasta mediados de Octubre. Posteriormente en este mes comienza el agotamiento del agua almacenada por (utilización). Seguidamente de noviembre a abril hay un déficit marcado de humedad que se corresponde con la estación seca (figura 49).

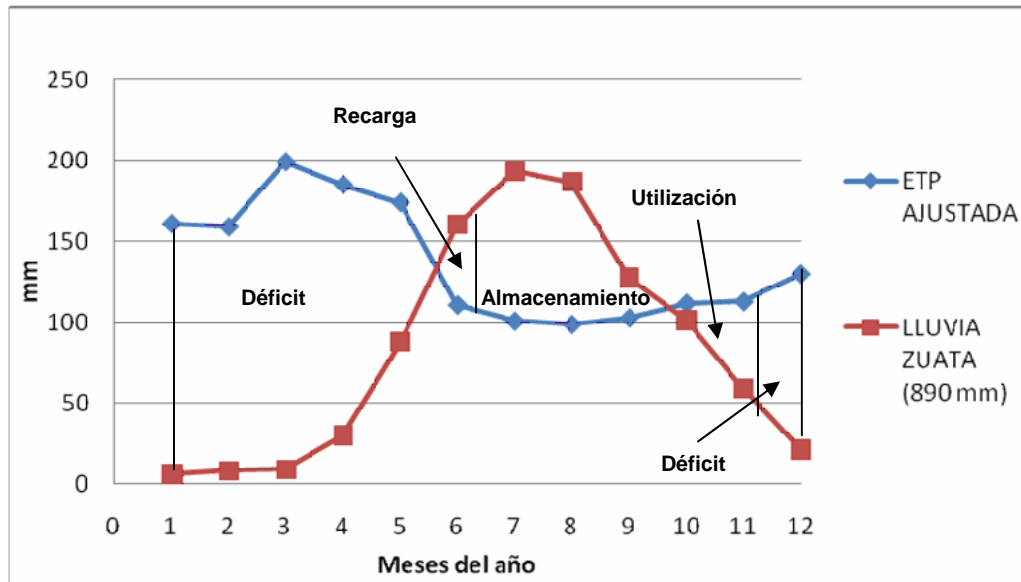


Figura 49. Balance hídrico de Zuata .

La determinación del Balance Hídrico, fue realizada a través de la aplicación del método de Thomthwaite que permite definir mesoclimas, definidos; como la variación el clima general producida por accidentes geográficos de cierta magnitud (ESCSAJFPO, 2007).

Conociendo las condiciones climaticas de la zona mostradas en la tabla 3, se establece que en el área de estudio es mayor la evapotranspiración que la precipitación. Esto indica la fuerte deshidratación que debe soportar el suelo y la vegetación durante los meses entre diciembre a abril.

Estas condiciones podrían estar beneficiando la concentración por procesos de precipitación de sales en el suelo, generando la formación de sales evaporíticas, que pueden ser posteriormente redisueltas durante eventos posteriores de lluvia.

Tabla 3. Valores de parámetros climáticos de la región de Zuata.

Zuata (1971- 2002)	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
% Evaporación	9,8	9,7	12,1	11,2	10,5	6,7	6,1	6,0	6,2	6,8	6,9	7,9
Temperatura °C	26,8	27,7	28,4	27,9	26,5	25,4	25,7	26,1	26,5	26,5	26,2	26,7
Precipitación mm	6	8	9	30	88	160	193	186	127	101	59	21
Evapo- transpiración mm	161	159	199	185	174	111	101	99	103	112	113	130

Tomado de (ESCSAJFPO, 2007)

Las condiciones climáticas existentes en la zona, permite deducir que la composición química de las aguas subterráneas de la sub-cuenca del río Zuata, está controlada por procesos de precipitación y disolución de sales evaporíticas que se manifiestan a través del intercambio iónico, sin embargo factores como el clima, la litología y los rasgos geomorfológicos como alta tasa de erosión y denudación de los suelos, también juegan un papel importante en el control de dicha composición. Esto permite reafirmar el proceso propuesto a través de la relación de Gibbs.

Calidad de las aguas captadas en la zona este de la sub-cuenca del río Zuata

El desarrollo de actividades antrópicas como las industriales, agrícolas y pecuarias en la zona de Zuata, en los Municipios Santa María de Ipire (sur -este del Edo Guárico) y José Gregorio Monagas (sur-oeste del Edo Anzoátegui), proponen condiciones particulares que puedan estar influyendo sobre la composición química de los cuerpos de agua presentes en la zona.

A medida que crece el desarrollo económico, aumenta la situación demográfica, trayendo como consecuencia una mayor demanda de agua. Es por esto que resulta de interés, conocer la composición química de las aguas de la región, que permita evaluar la calidad de las mismas.

Particularmente la calidad de las aguas subterráneas, tiene mucha importancia si se toma en cuenta que su deterioro puede causar no solo efectos negativos en la salud de las personas, sino además sobre el desarrollo de las plantas, lo que puede provocar graves consecuencias para el desarrollo agrícola y pecuario (Rao, 2005).

Rao (2005) indica que los suelos destinados a las actividades agrícolas son tratados con fertilizantes, una vez lavados con las aguas de lluvia, e infiltradas hacia los acuíferos pueden aportar iones como (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^-) que pudieran aumentar su concentración, conllevando en muchos casos a desmejorar la calidad de las aguas.

En este trabajo se evalúa la calidad de las aguas captadas y estudiadas en la zona, atendiendo a que el área de estudio se caracteriza por presentar una amplia actividad agropecuaria, industrial, rural y sub-urbana. En esta sección se hace un evaluó de calidad de las aguas, tomando como criterio el Decreto 883 referido a las normas para el control de la calidad de los cuerpos de agua.

En la tabla 4, son mostrados los valores de concentración de los elementos trazas Al, Mn, V, Fe, Cu, Zn, As, Ba, Hg, Pb determinados en las aguas subterráneas estudiadas, cuyos valores son referidos a los análisis realizados por el personal contratado para el proyecto. De igual forma la tabla 5 presenta los valores de coliformes totales y coliformes fecales, referidos a las determinaciones realizadas por el personal del IZT.

Tabla 4. Valores de concentración de elementos trazas (mg/L), para aguas subterráneas

Muestra	Al	Mn	V	Fe	Cu	Zn	As	Ba	Hg	Pb
M1	0,02	0,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
M10	0,00	0,06	ND	1,13	ND	ND	ND	ND	ND	ND
M13	0,02	0,00	ND	0,12	ND	ND	ND	ND	ND	ND
M14	0,45	0,11	ND	0,15	ND	ND	ND	ND	ND	ND
M24	1,31	0,10	ND	0,76	ND	0,14	ND	0,13	ND	ND
M3	0,45	0,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
M6	0,03	0,00	ND	0,07	ND	ND	ND	ND	ND	ND
M7	0,01	0,06	ND	2,72	ND	0,06	ND	0,51	ND	ND
M8	0,01	0,06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PM-047	0,09	0,11	ND	0,97	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PM-048	0,00	0,05	ND	0,07	ND	ND	ND	0,20	ND	ND
PM-078	0,29	0,17	ND	0,08	ND	0,05	ND	0,47	ND	ND
PM-079	0,03	0,10	ND	ND	ND	ND	ND	0,23	ND	ND
PM-080	0,06	0,16	ND	0,09	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PM-084	0,00	0,08	ND	0,04	ND	ND	ND	ND	ND	ND
M2	0,00	0,82	ND	0,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND
M4	0,00	0,11	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PM-085	0,00	0,14	ND	0,14	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tomado de (ESCSAJFPO, 2007)

Tabla 5. Valores de coliformes totales y fecales

Muestra	C. Total UFC/100 ml	C. Fecal UFC/100 ml
M1	1800	46
M10	990	28
M13	52	0
M14	104	11
M24	360	20
M3	18000	82
M6	33	3
M7	23	0
M8	0	750
PM-047	590	10
PM-048	500	115
PM-078	2200	4
PM-079	370	20
PM-080	150	23
PM-084	160	16
PM-085	73	1
M2	40	0
M4	2000	118

Tomado de (ESCSAJFPO, 2007)

Considerando los datos mostrados en la tabla 4 y 5, además de los que se presentan en la tabla 9 del apéndice 2. Atendiendo a la normativa legal vigente relacionada con la clasificación del agua, referido a su calidad, puede señalarse que en términos generales las aguas de pozos tienden a ser limpias bacteriológicamente, exceptuando la muestra de agua captada en el pozo de 100 m de profundidad (muestra *M4*) cuyos valores de coliformes fecales exceden la norma establecida.

El Decreto 883 (MINAMB, 1995) establece como valor máximo de coliformes totales de 2000 UCF/100 mL; en ese sentido, las muestras de aguas captadas en los aljibes en su mayoría pueden ser consideradas aguas del sub-tipo 1-A es decir: aguas que desde el punto de vista sanitario pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes, exceptuando a las muestras PM-078 y M3 que superan este límite. En el caso de coliformes fecales solo 2 muestras exceden el valor establecido por el Decreto 883 de 100 UCF/mL, estas son: PM-048 y M8. Dichas muestras no deberían ser utilizadas para el riego de vegetales destinados al consumo humano; no obstante el resto de las muestras del sub-tipo 2-A, son adecuadas para cualquier otro cultivo y para uso pecuario.

En cuanto a los elementos traza; Cu, Zn, As, Ba, Hg, V y Pb sus concentraciones están por debajo del límite de detección del equipo de espectrometría de emisión acoplado a plasma óptico ICP-OES, (50 µg/L). En el caso de Zn y Ba cuando han sido detectados, sus valores están por debajo del límite establecido por el Decreto 883 que es de Ba= 1 mg/L y Zn= 5 mg/L. Por su parte el Al y Fe, presentan bajos valores, estando dentro de los valores establecidos por el Decreto 833.

Referente a las muestras de agua de río y morichal, la tabla 6 muestra los valores de concentración de elementos trazas, y de coliformes totales y fecales determinados

Tabla 6. Valores de concentración de elementos trazas (mg/L) para muestras de agua de ríos y morichal

Muestra	Tipo	C. Total UFC/100 ml	C. Fecal UFC/100 ml	Al	Mn	V	Fe	Cu	Zn	As	Ba	Hg	Pb
M22	Río	890	10	1,35	0,06	ND	0,64	ND	ND	ND	ND	ND	ND
M5	Río	13000	45	0,40	0,00	ND	0,34	ND	0,16	ND	ND	ND	ND
PM - 045	Río	100	0	1,45	0,20	ND	4,14	ND	ND	ND	0,11	ND	ND
PM-077	Río	420	2	0,00	0,12	ND	0,12	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PM-056	Morichal	150	0	0,06	0,07	ND	0,13	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PM-057	Morichal	144	0	0,06	0,02	ND	0,17	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Tomado de (ESCSAJFPO, 2007)

La tabla 6 presenta los resultados de los análisis realizados para las aguas de río y morichal. Iniciando la revisión en los términos del Decreto 883 del 11-10-1995. Nótese que todas las muestras están dentro de los parámetros establecidos para las aguas del tipo 1B, vale decir **Aguas que pueden ser acondicionadas por medio de tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración**. Se debe acotar que el muestreo realizado en época de lluvia aumenta la cantidad de sólidos suspendidos en las aguas, y por ende la turbiedad (ESCSAJFPO, 2007). Mientras que los valores de pH están dentro de los valores establecidos para la norma del tipo de agua 1B a excepción de 1 muestra cuyo pH está ligeramente por debajo de 6. Sin embargo como fue señalado en este estudio, los valores de pH medidos son valores normales para aguas en equilibrio con el CO₂ atmosférico y con la litología dominada por arenas de cuarzo. En cuanto a los parámetros de coliformes totales, se tiene que solo la muestra M5 supera el valor recomendado por la normativa

Muestra	Nombre río	C. Total UFC/MI	Este	Norte
M5	El Lindero	13.000	267383	934874

Para la gran mayoría de las aguas de río, los elementos Cu, Zn, As, Ba, Hg, V y Pb están por debajo del límite de detección del equipo indicado en este estudio (50 µg/L).

En el caso de Fe y Al, la norma establece que la concentración de estos elementos en las aguas del tipo 1B no debe ser mayor que 0,2 mg/L y 1,0 mg/L respectivamente. De acuerdo al pH de esta agua, la solubilidad de estos elementos debería ser menor de 50 µg/L, sin embargo la presencia de sustancias acomplejantes del tipo ácido húmico podrían incrementar la solubilidad de estos elementos (ESCSAJFPO, 2007).

En el caso de los morichales, los valores de coliformes fecales están muy cercanos a cero, mientras que los coliformes totales para las 2 muestras captadas superan ligeramente el valor establecido por el Decreto 883. Por ello estas aguas pueden ser consideradas como del sub-tipo 1-A, señalando que pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes.

Los procesos geoquímicos que ocurren dentro de los acuíferos, como las reacciones químicas durante el contacto agua-roca, además de la influencia del CO₂ atmosférico y de los factores antrópicos a través de las actividades humanas, tienen una influencia sobre la calidad del agua. Estos procesos geoquímicos son responsables de las variaciones estacionales y espaciales en la composición química de las aguas subterráneas. De manera que las propiedades geoquímicas de las aguas subterráneas depende de la composición química del agua en la área de recarga, de los diferentes procesos que están teniendo lugar en el subsuelo y de las propiedades físicas y químicas de la litología (Rajmohan y Elango, 2004).

En resumen desde el punto de vista regional, y referido a los parámetros geoquímicos en términos de elementos mayoritarios, traza y las variables fisicoquímicas, las aguas analizadas en ríos, aljibes, morichales, pozos y lagunas no presentan mayores inconvenientes cuando son referidas a las normas del Decreto 883. Puede señalarse que solamente existen casos puntuales, que exceden los límites establecidos para coliformes totales y fecales.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y de los análisis e interpretaciones hechas para este trabajo, se alcanzaron las siguientes conclusiones:

- En la zona de estudio fueron identificados tres tipos de agua, a saber (Ca^{2+} - HCO_3^-), (Na^+ - HCO_3^-) y un agua tipo (Ca^{2+} - SO_4^-)
- Los procesos de precipitación y disolución de sales evaporíticas están controlando la composición de las aguas subterráneas estudiadas.
- El proceso de intercambio iónico asociado a la fracción arcillosa, y al intercambio Na^+ - Ca^{2+} , determinan en gran medida la composición química de las aguas subterráneas.
- La concentración de sólidos disueltos totales (SDT) permiten clasificar las aguas subterráneas de la zona el (93%) como aguas dulces. Solo una muestra del total estudiado se clasificó como salobre (SDT > 1000 mg/L).
- El aporte de soluto a las aguas se produce por recarga local a través del agua meteórica que infiltra el terreno, y disuelve las sales evaporíticas allí presentes.
- Dentro de los factores que controlan la composición química de las aguas subterráneas están el clima, la interacción agua-medio poroso y el tiempo de residencia. Las condiciones de aridez de la zona de estudio y la relación $\text{evapotranspiración} > \text{precipitación}$ le suministran condiciones particulares de recarga, almacenamiento y descarga de los acuíferos.
- Probablemente, las vías de infiltración y migración del agua, asociados a los flujos regionales y locales, también pueden ser factores controladores de la composición química del agua.

RECOMENDACIONES

- Realizar estudios geofísicos que permitan caracterizar desde el punto de vista hidrogeológico los acuíferos de la zona. Esto conllevará a conocer la disposición espacial de los sustratos rocosos que conforman el o los acuíferos.
- Realizar determinaciones de compuestos orgánicos, que permita descartar la influencia o no de las actividades petroleras en el área.
- Estudiar la evolución hidrogeoquímica de las aguas subterráneas, de manera de poder inferir o establecer la velocidad y dirección de flujo, que permitan estimar el tiempo de residencia e interacción agua-roca.

BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, (APHA) (1975), “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater”, Washington, 14th Ed. Silica, 874p.

CAMPOS et al., (1997), “Un estudio sobre contaminación de acuíferos asociadas a las actividades agrícolas – Cuenca del Alto Tieté, estado de Sao Paulo, Brasil”, Universidad de Sao Paulo, Instituto de Geociencias, Instituto de Pesquisas Energéticas y Nucleares. 6p.

CÓDIGO ESTRATIGRÁFICO DE LAS CUENCAS PETROLÍFERAS DE VENEZUELA, (CECPV) PDVSA Intevep ©, (01/2009), “Código Geológico de Venezuela – Tabla de Correlaciones”, editado por Comité Interfilial de Estratigrafía y Nomenclatura (CIEN). Disponible en: <http://www.pdvs.com/lexico/correlac/oriente1.htm>

[Consulta: 2009, Enero 08].

COLMENARES, (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, 113p.

CUSTODIO, E y LLAMAS, M., (1976) “Hidrología Subterránea”. Ediciones Omega, S.A Barcelona, España 2359p.

DAVIS S. y De Wiest R., (1971), “Hidrogeología”, Ed. Ariel, Barcelona – España, 563p.

DREVER J., (1997), “The Geochemistry of natural water: Surface and Groundwater environments”, Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey, 3rd Edition. 437 p.

Edmunds, W., Bath, A. And Miles, D., (1982) “Hydrochemical Evolution of the East Midlands Triassic Sandstone Aquifer, England”. Geochemical et Cosmochimical Acta, 48. 1617-1627 p.

- 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.
- FERREIRA L., (2007),**”Caraterización geoquímica de las aguas subterráneas del sector Mote oscuro-caño El Diablo y la zona central del sistema de riego del río Guárico, estado Guárico, Venezuela”. Trabajo Espacial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. UCV. Caracas. Venezuela.
- FETTER C, W., (1994)** “Applied Hydrogeology”. Third Edition. Prentice Hall, Inc. Upper Saddle River, New Jersey USA. 364-370 p.
- GONZÁLEZ DE JUANA et al, (1980),** “Geología de Venezuela y sus Cuencas Petrolíferas”, Ed. FONINVES, Caracas-Venezuela, 1001p.
- HEM, J., (1985)** “Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water”, U.S. Geological Survey - supply paper 2254, 3rd edition, 66-151.
- HERNÁNDEZ M, (2007)** “Estudio geoquímico de las aguas subterráneas al sur de Calabozo, estado Guárico, Venezuela”. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra, 119p.
- HIDALGO M, Y SAN JULIAN J., (2000)** " Groundwater composition, hydrochemical evolution and mass transfer in a regional detrital aquifer (Baza basin, southern Spain). Applied Geochemistry. 16 (2001). 745-758 p.
- JALALI M, (2005)** " Major ion chemistry of groundwaters in the Bahar area, Hamadan, western Iran. Environ Geol (2005) 47. 763-772 p.
- KEITH D., (1973).** “Hidrología. (Aguas Subterráneas)”. Ediciones Paraninfo. Madrid – España, 371pág.
- LEE et al. (2003)** “Evaluación de alternativas remediadoras para un acuífero confinado contaminado con petróleo con la fluctuación del nivel de aguas subterráneas” Environmental Geology.

- LEGRAND, H. AND PETTYJOHN. (1981).** Regional Hydrogeologic Concepts of Homoclinal Flanks. *Groundwater*, 19, 3, p. 303-310.
- MACK S, and SCHMIDT J. (1981)** “Hydrogeology of the Sierra Nevada Foothill Lineament near Oakhurst California”. *Groundwater*, 19, 2. 149-155 p.
- MONTERO R., (1996).** “Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas asociadas a zonas de explotación de hidrocarburos”. Trabajo de ascenso. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra, 203pág.
- MONTERO et al. (2002)** “Estudio hidrogeoquímico de algunas manifestaciones termales presentes en Falcón noroccidental, Venezuela”. *Sociedad Venezolana de Geólogos. Boletín. Caracas. Venezuela. V 27, N°1. 10-23 P.*
- MORANTES, J. (1997)** " Estudio hidrogeoquímico en la Cuenca del Cuyuni, Estado Bolívar, Venezuela" Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Instituto de Ciencias de la Tierra. 138 p.
- OVERGAARD, K., (1984)** Trends in Nitrate Pollution of Groundwater in Denmark. *Nordic Hydrology*, 15, 4-5,. 1727-1740 p.
- PDVSA-UCV. (2007)** "Evaluación Sistemática de las Condiciones Socio -Ambientales del Area Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco (ESCSAJFPO). Inedito
- PIPER A., (1944),** “A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses”, *American Geophysical Union*, 25. 914 – 923 p.
- RAJMONHAN N, y ELANGO L., (2004)** “Identificación and evolution of hydrogeochemical processes in the groundwater in an area of the Palar and Cheyvar River Basins, Southern India”, *Environmental Geology*, 46: 47 -61 p.
- RAO N., (2005)** “Seasonal variation of groundwater quality in a part of Guntur District, Andhra Pradesh, India” *Environ Geol* 49. 4 13-429 p.
- REINMAN C, FILZMOSER P, y GARRET R, (2005),** “Background and threshold: critical comparison of methods of determination”. *Science of the total environment. Vol 346. 1-16 p.*

- SÁNCHEZ, L (2000).** “Hidrogeoquímica del sistema hidrotermal San Diego de Los Baños-Bermejales, Pinar del río”. Tesis en opción al Grado de maestro en Ciencias del Agua. CNIC. Ciudad de la Habana. Cuba.
- SANHUEZA et al. (1991)** "Chemical composition of acid rains in the Venezuelan savannah region", *Tellus* 44B, 54-62.
- TARBUCK E., y LUTGENS F., (2001),** “Ciencias de la Tierra: una introducción a la geología física”. Sexta Edición. Prentice Hall, Madrid pág.: 10, 243-259.
- TONETTO y BONOTTO., (2004)** “Relaciones hidroquímicas en aguas subterráneas del estado central de Sao Pablo – Brasil”. *Environmental Geology*. Seúl - Korea
- VASSOLO S., (2006),** “Resultados de los análisis hidrogeoquímicos e isotópicos llevados a cabo en el marco del proyecto SAG -PY”, Proyecto Sistema Acuífero Guaraní en el Paraguay, Dirección Nacional para la Protección y Conservación de los Recursos Hídricos, Paraguay, 9p.
- White D. (1957)** Magmatic, Connate and Metamorphic Waters. *Bulletin of the Geological Society of America*, 68: 1659-1682.
- ZAMBRANO F., (1999),** “Caracterización geoquímica de las aguas subterráneas en el estado Táchira. Trabajo especial de grado”, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Instituto de Ciencias de la Tierra, 209p.

Apéndice 1

- **Datos generados y recopilados en campo para muestras de agua subterránea (zona este de la sub-cuenca del río Zuata).**

Tabla 7. Ubicación, y parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua subterránea estudiadas

Muestra	Localidad	Tipo de muestra	Este	Norte	pH	Conduct Campo (µs/cm)	Temp °C
M1	El Mahomo	Aljibe	270156	937708	6,70	200	29,5
M10	Loma Limpia	Aljibe	255924	913588	6,10	60	31,4
M13	Manantial/Sabana	Aljibe	254964	909073	5,10	0	32,0
M14	Los Tambores	Aljibe	252856	910765	6,72	70	30,0
M24	Corralitos	Aljibe	254708	962249	6,66	190	26,8
M3	Las Queseritas	Aljibe	266235	938553	8,02	430	30,1
M6	Tacamajaca	Aljibe	258892	926888	5,96	90	30,4
M7	Hato Guatan	Aljibe	254907	931761	6,02	150	29,6
M8	El varajuste	Aljibe	258541	913704	5,82	70	29,1
PM-047	La macarilla	Aljibe	249163	925491	7,42	40	28,0
PM-048	Paradero	Aljibe	247689	936169	7,44	110	30,6
PM-078	El Limón	Aljibe	261409	923428	7,37	310	29,4
PM-079	Calle Pariaguan	Aljibe	258990	925107	6,75	80	30,2
PM-080	Hato resbálata p'ca	Aljibe	256439	924270	6,65	10	31,0
PM-084	Morro Mocho	Aljibe	251643	938302	6,58	80	30,3
PM-085	Murianga	Aljibe	246389	938487	6,55	50	29,1
M-2	El Serrucho	Pozo	275370	943527	6,87	2060	31,1
M-4	Las Queseritas-Pozo	Pozo	266130	938612	5,72	60	31,4

Continuación del apéndice 1

- **Datos generados y recopilados en campo para muestras de agua de río, y morichal (zona este de la sub-cuenca del río Zuata).**

Tabla 8. Ubicación, y parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua superficiales estudiadas

Muestra	Localidad	Tipo de muestra	Este	Norte	pH	Conduct Campo (μs/cm)	Temp °C
M-22	Rio Muerto	Río	252230	937130	5,70	30	27,4
M-5	El Lindero	Río	267383	934874	6,64	700	29,8
PM-077	El Nobillo	Río	260941	918518	7,69	20	30,0
PM-045	Río Zuata	Río	257473	926092	7,07	90	28,1
M-11	Las Casitas	Morichal	255415	906713	4,80	0	29,7
PM-056	Los Pozones	Morichal	244805	896081	7,44	20	29.3
PM-057	Rio Pesquero	Morichal	244658	899261	8,59	10	30,5

Apéndice 2

- **Concentración de las especies químicas determinadas**

Tabla 9. Concentraciones de cationes, sílice disuelta y SDT para cada muestra

mg/L						
Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	SDT
M1	13,48	2,42	11,09	12,00	30,24	169,78
M10	3,39	2,08	4,00	2,15	9,20	53,97
M13	1,52	0,61	0,30	0,14	3,75	13,67
M14	4,71	1,45	7,42	2,34	8,76	77,51
M24	12,15	15,4	8,26	7,09	13,19	205,86
M3	75,67	2,00	1,67	4,67	3,80	324,51
M6	2,79	2,87	8,25	0,53	7,23	70,47
M7	10,21	6,73	4,43	6,49	7,02	127,26
M8	7,05	1,39	3,83	0,53	6,41	56,94
PM-047	1,45	0,82	1,38	0,78	4,26	20,81
PM-048	8,79	2,65	4,48	1,73	23,69	98,97
PM-078	32,04	12,2	9,21	4,15	8,98	317,21
PM-079	7,46	1,20	0,35	1,32	7,36	74,07
PM-080	5,32	2,55	6,36	1,15	8,48	92,98
PM-084	10,52	1,77	2,50	0,88	22,40	91,12
PM-085	3,92	0,27	1,11	0,39	0,26	23,79
M22	3,52	2,21	2,30	1,69	7,69	48,75
M5	4,62	3,05	2,11	5,82	8,63	68,20
PM-077	1,21	0,97	0,09	0,20	0,22	29,90
PM- 045	4,05	3,37	6,45	7,85	9,27	95,04
M2	207,2	21,18	81,60	297,50	15,68	2305,25
M4	9,29	2,23	3,23	2,39	20,74	90,35
M11	1,90	0,34	0,80	0,50	7,08	21,05
PM-056	0,54	1,05	0,22	0,36	5,07	14,44
PM-057	0,65	0,93	0,17	0,26	3,25	11,44

Continuación del apéndice 2

- **Concentración de las especies químicas determinadas**

Tabla 10. Concentraciones de aniones, para cada muestra

mg/L				
Muestra	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
M1	3,0	12,4	8,1	77,1
M10	2,1	0,8	2,6	27,7
M13	0,5	ND	ND	6,8
M14	3,6	4,3	5,3	39,6
M24	6,4	28,9	7,6	106,5
M3	5,4	11,0	8,2	212,1
M6	2,0	2,7	2,6	41,5
M7	9,0	1,1	20,7	61,6
M8	1,2	0,2	1,7	34,7
PM-047	1,5	ND	ND	10,6
PM-048	4,7	5,2	2,5	45,2
PM-078	22,9	32,4	44,0	151,3
PM-079	5,1	3,0	23,7	24,6
PM-080	8,0	3,2	16,6	41,4
PM-084	1,0	7,6	3,4	41,0
PM-085	2,7	0,5	ND	14,6
M22	2,3	5,0	0,8	23,2
M5	2,2	9,5	4,1	28,2
PM-077	3,8	1,3	15,6	6,5
PM- 045	6,3	10,0	6,9	40,9
M2	84,2	720,0	13,7	864,2
M4	2,0	3,2	5,9	41,4
M11	0,7	0,6	0,6	8,5
PM-056	1,8	ND	ND	5,4
PM-057	1,1	ND	ND	5,1

Apéndice 3

- Cálculo del balance iónico
- Cálculo de la conductividad ideal
- Cálculo de los Sólidos Disueltos Totales (SDT)

Balance Iónico

Tabla 11. Datos del balance iónico

Muestra	mg/L		
	de aniones	de cationes	%B.I
M1	1,74	2,20	11,80
M10	0,57	0,58	0,75
M13	0,13	0,11	-7,64
M14	0,93	0,81	-6,89
M24	2,65	1,94	-15,65
M3	3,99	3,81	-2,28
M6	0,84	0,65	-12,40
M7	1,62	1,38	-8,12
M8	0,63	0,58	-4,63
PM-047	0,22	0,22	0,39
PM-048	1,02	0,82	-11,23
PM-078	4,52	2,51	-28,49
PM-079	0,99	0,48	-34,60
PM-080	1,24	0,71	-27,18
PM-084	0,91	0,70	-13,20
PM-085	0,33	0,27	-10,45
M22	0,56	0,47	-9,60
M5	0,79	0,87	4,90
PM-077	0,49	0,10	-66,73
PM-045	1,17	1,24	2,94
M2	31,79	38,42	9,44
M4	0,90	0,82	-4,34
M11	0,18	0,17	-2,53
PM-056	0,14	0,09	-21,01
PM-057	0,11	0,08	-16,65

Continuación del apéndice 3

Para el cálculo del balance iónico se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%BI = \left[\left(\sum \text{CATIONES} - \sum \text{ANIONES} \right) / \left(\sum \text{CATIONES} + \sum \text{ANIONES} \right) \right] * 100$$

Donde $\sum \text{CATIONES}$ y $\sum \text{ANIONES}$ son la sumatoria de las concentraciones de las especies catiónicas y aniónicas respectivamente, expresadas en miliequivalentes por litro (meq/L).

Conductividad ideal

Tabla 12. Valores de conductividad ideal y de campo

(µs/cm)		
Muestra	Cond.campo	Cond.Ideal
M1	200	156,60
M10	60	42,03
M13	0	9,90
M14	70	66,94
M24	190	183,76
M3	430	235,27
M6	90	51,25
M7	150	122,33
M8	70	37,41
PM-047	40	15,60
PM-048	110	67,22
PM-078	310	293,83
PM-079	80	68,76
PM-080	10	82,41
PM-084	80	56,83
PM-085	50	20,94
M22	30	41,22
M5	700	73,04
PM-077	20	33,89
PM-045	90	107,15
M2	2060	3434,51
M4	60	61,92
M11	0	18,16
PM-056	20	9,38
PM-057	10	7,11

Continuación del apéndice 3

La conductividad ideal de una solución a 25°C, es el resultado de las concentraciones aditivas de los compuestos y especies iónicas disueltas en el agua natural, y sus conductividades iónicas equivalentes individuales (μ_o).

La misma se calcula como la sumatoria del producto del ión por su conductividad:

- Considerando solo la contribución de los cationes, la conductividad ideal se calcula según la ecuación:

$$\text{Cond. Ideal Catiónica } (\mu\text{s/cm}) = (\text{Conc. Cationes} * \mu_o) + ([\text{H}^+] * 100 * 349.8)$$

Tomando en cuenta solo la contribución aniónica, la conductividad ideal responde a la siguiente ecuación:

$$\text{Cond. Ideal anionica } (\mu\text{s/cm}) = (\text{Conc. aniones} * \mu_o)$$

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

$$\text{Cond. Ideal a 25°C } (\mu\text{s/cm}) = \text{Cond. Ideal catiónica} + \text{Cond. ideal aniónica}$$

Donde las concentraciones de los aniones y cationes representan las totales determinadas para los iones en mg/L; y μ_o es la conductividad aniónica específica equivalente de cada especie, expresada en $\mu\text{s} * \text{L/cm} * \text{mg}$ a 25°C:

Continuación del apéndice 3

Tabla 13. Cond. iónica específica a 25°C

Especie iónica	μ_o a 25°C
Ca ²⁺	3
Mg ²⁺	4,34
Na ⁺	2,17
K ⁺	1,89
Cl ⁻	2,14
HCO ₃ ⁻	0,74
SO ₄ ²⁻	1,67
NO ₃ ⁻	1,15

Sólidos disueltos totales

Los SDT se determinaron a través de la suma de la concentración en mg/L de todas las especies químicas, incluyendo el SiO₂

$$\text{SDT} = (\text{Conc. de Aniones} + \text{Conc. de Cationes} + \text{Conc. de SiO}_2)$$

Apéndice 4

- **Límite de determinación**

Límite de determinación

La ecuación utilizada para calcular el límite de determinación es:

$$LD = Y + 3 y$$

Donde: LD = Límite de detección
Y = Intercepto de la curva de calibración con la ordenada
y = Dispersión o desviación estándar del interce pto

Luego LD se sustituye en la siguiente ecuación, para dar:

$$LD_{trm} = (LD - y)/m$$

Donde: LD_{trm} = Límite de determinación
M = pendiente

Tabla 14. Límite de determinación

Límite de determinación (mg/L)	
Na ⁺	0,20
K ⁺	0,22
Ca ²⁺	0,12
Mg ²⁺	0,08

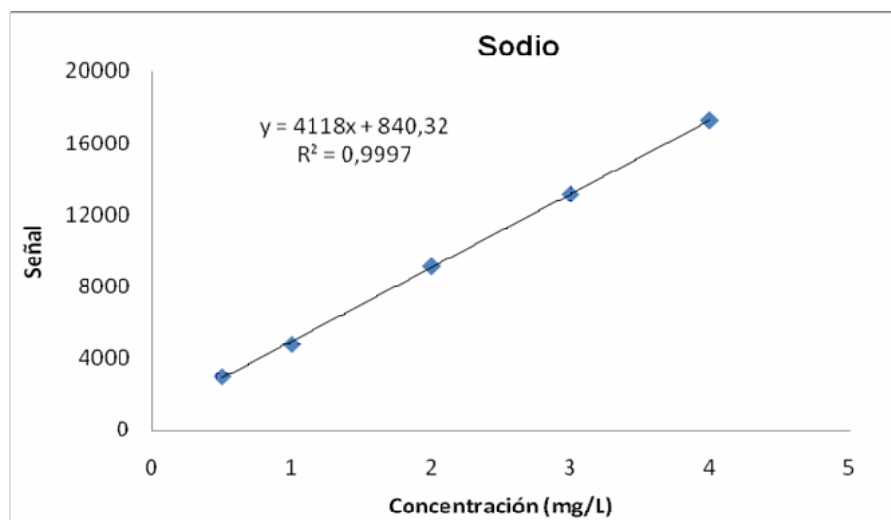
Apéndice 5

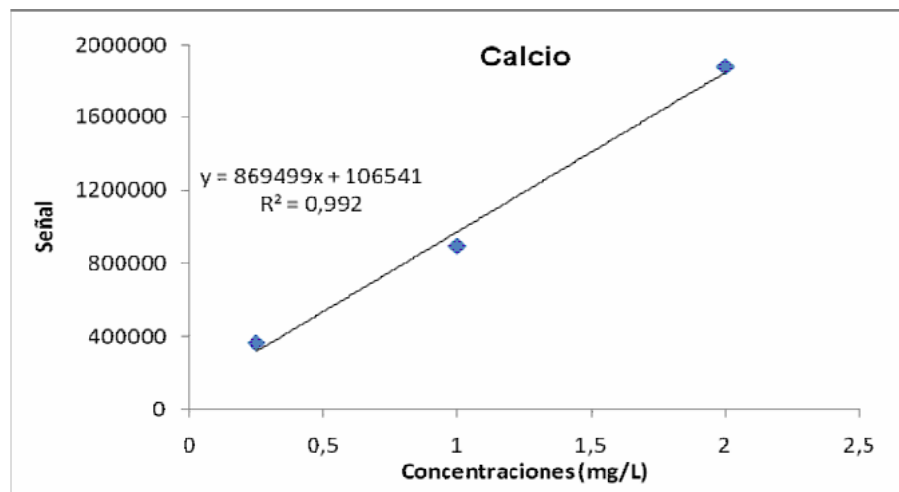
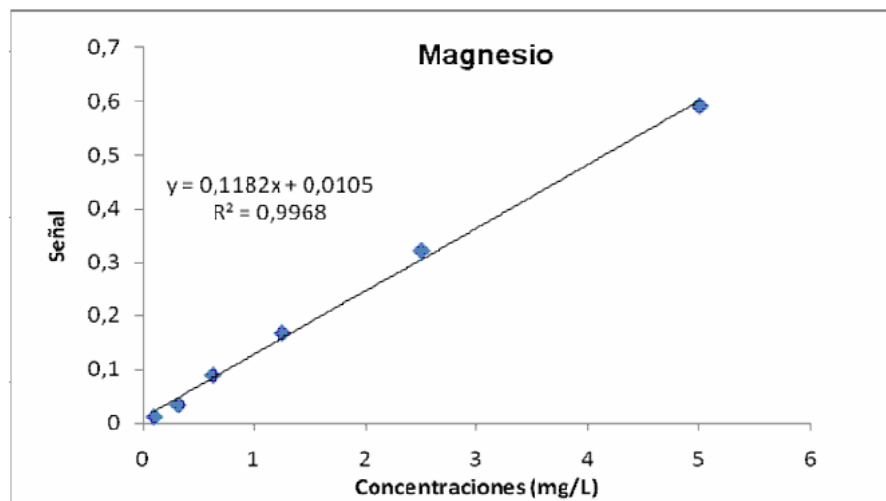
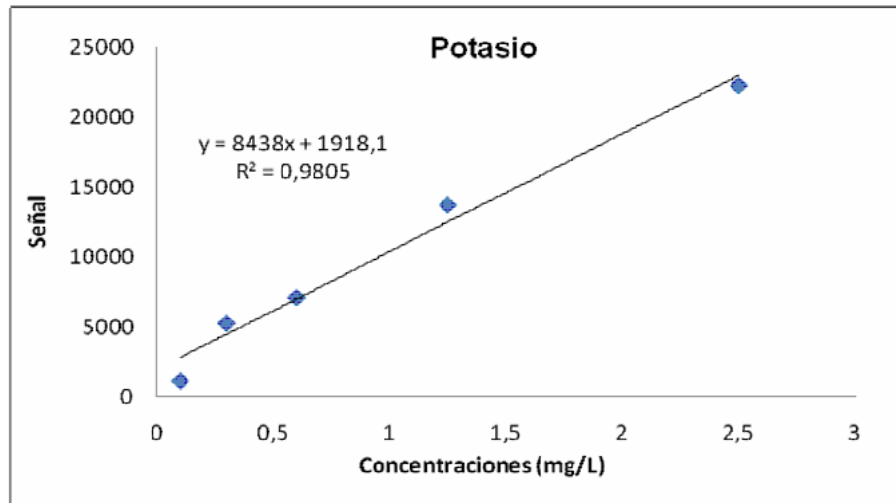
- **Curvas de Calibración**

A continuación se presentan las graficas correspondientes a las curvas de calibración construidas en las determinaciones de los cationes, realizadas en las muestras de agua del presente estudio. Además en la gráfica se expresan: el coeficiente de correlación (R^2) y la ecuación de la recta correspondiente a cada gráfica, la cual es expresada de la siguiente manera:

$$Y=ax + b$$

Especies cationicas:

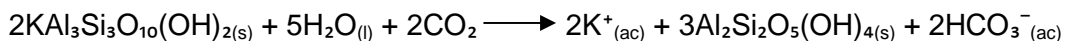
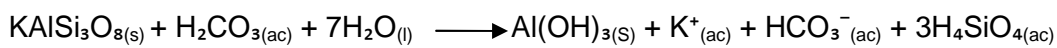
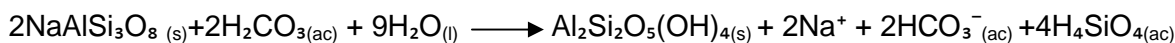
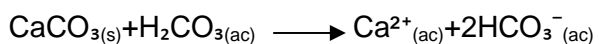




Apéndice 6

- **Calculo de la concentración teórica de bicarbonato (HCO_3^-) en solución, asociado al aporte litológico que proviene de la hidrólisis de los diferentes minerales.**

La concentración teórica del ión HCO_3^- se calcula considerando el aporte de este ión por parte de la alteración de los minerales principales formado res de roca en la región de estudio. Se consideraron los siguientes minerales y reacciones:



Para 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:

$$C_{\text{iónica}} (\text{Agua Subterránea}) = C_{\text{iónica}} (\text{Lluvia}) + C_{\text{iónica}} (\text{Litología})$$

$$C_{\text{iónica}} (\text{Litología}) = C_{\text{iónica}} (\text{Agua Subterránea}) - C_{\text{iónica}} (\text{Lluvia})$$

$$C_{\text{iónica}} (\text{Lluvia}) = C_{\text{Cl}^-} (\text{Lluvia}) * (X/\text{Cl}^-)_{sm}$$

Donde:

- $C_{\text{iónica}} (\text{Agua Subterránea})$ = es la concentración en $\mu\text{mol/L}$ de cada especie disuelta (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) en aguas subterráneas.
- $C_{\text{iónica}} (\text{Lluvia})$ = es la concentración de la especie catiónica aportada por la precipitación atmosférica.
- $C_{\text{Cl}^-} (\text{Lluvia})$ = es la concentración de cloruro aportada por la precipitación atmosférica.
- $(x/\text{Cl}^-)_{\text{sm}}$ = es la relación de las sales marinas donde $x = \text{Na}^+$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+

Es importante señalar que la $C_{\text{Cl}^-} (\text{Lluvia})$ 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 $C_{\text{Cl}^-} (\text{Lluvia}) = 9,90 \mu\text{eq/L}$. Este valor se utiliza; tomando en cuenta la cercanía del río Joaquín del Tigre, con la zona de estuario.

Para la relación $(x/\text{Cl}^-)_{\text{sm}}$, se utiliza la concentración promedio de Cl^- en agua de mar $\text{Cl}^- = 535210 \text{ mmol/L}$.

En la tabla 10 se muestran los principales aportes de las especies catiónicas a las aguas de la zona este de la sub-cuenca del río Zuata.

Tabla 15. Principales aportes de las especies catiónicas a las aguas de la zona este de la sub -cuenca del río Zuata (μmol/L)

Muestra	Na ⁺	Na ⁺	K ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺
	(Lluvia)	(Litología)	(Lluvia)	(Litología)	(Lluvia)	(Litología)	(Lluvia)	(Litología)
M1	0,01	586,06	0,00	61,89	0,01	276,69	0,01	499,99
M10	0,00	147,39	0,00	53,20	0,00	99,80	0,00	89,77
M13	0,00	66,09	0,00	15,60	0,00	7,48	0,00	5,93
M14	0,00	204,78	0,00	37,08	0,00	185,20	0,00	97,50
M24	0,01	528,38	0,01	402,60	0,00	206,02	0,01	295,36
M3	0,06	3289,94	0,00	51,15	0,00	41,75	0,00	194,77
M6	0,00	121,30	0,00	73,40	0,00	205,73	0,00	22,11
M7	0,01	444,09	0,00	172,12	0,00	110,55	0,01	270,58
M8	0,01	306,56	0,00	35,55	0,00	95,54	0,00	21,90
PM-047	0,00	63,04	0,00	20,97	0,00	34,50	0,00	32,68
PM-048	0,01	381,98	0,00	67,77	0,00	111,75	0,00	71,90
PM-078	0,03	1393,07	0,01	313,64	0,00	229,89	0,00	173,05
PM-079	0,01	324,31	0,00	30,69	0,00	8,73	0,00	55,07
PM-080	0,00	231,14	0,00	65,22	0,00	158,68	0,00	47,75
PM-084	0,01	457,40	0,00	45,27	0,00	62,37	0,00	36,73
PM-085	0,00	170,43	0,00	6,91	0,00	27,80	0,00	16,20
M22	0,00	153,04	0,00	56,52	0,00	57,38	0,00	70,21
M5	0,00	200,87	0,00	78,00	0,00	52,61	0,00	242,61
PM-077	0,00	52,61	0,00	24,81	0,00	2,25	0,00	8,25
PM- 045	0,00	176,08	0,00	86,19	0,00	160,93	0,01	327,25
M2	0,17	9009,25	0,01	541,68	0,04	2035,99	0,23	12395,60
M4	0,01	403,91	0,00	57,03	0,00	80,62	0,00	99,72
M11	0,00	82,61	0,00	8,70	0,00	19,96	0,00	20,83
PM-056	0,00	23,48	0,00	26,85	0,00	5,43	0,00	15,16
PM-057	0,00	28,26	0,00	23,78	0,00	4,12	0,00	10,68

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

$$\text{HCO}_3^- (\text{Total}) = \text{HCO}_3^- (\text{Feldespató-K}) + \text{HCO}_3^- (\text{Mica moscovita}) + \text{HCO}_3^- (\text{Calcita}) + \text{HCO}_3^- (\text{Albita})$$

Donde: $\text{HCO}_3^- (\text{Calcita}) = 2[\text{Ca}^{2+}]_{\text{Litológico}}$

Ejemplo para muestra M1:

$$\text{HCO}_3^- (\text{Total}) = (61,89) + (61,89) + 2*(276,69) + (586,06) = 1263,22 \mu\text{mol/L} = \mathbf{77,01 \text{ mg/L}}$$

Tabla 16. Contribución litológica de bicarbonato a partir de la hidrólisis de los principales minerales formadores de roca de la zona este de la sub-cuenca del río Zuata ($\mu\text{mol/L}$)

Muestra	Feldespato-K	Calcita	Albita	Mica moscovita	HCO_3^- (Total)
M1	61,89	276,69	586,06	61,89	1263,22
M10	53,20	99,80	147,39	53,20	453,38
M13	15,60	7,48	66,09	15,60	112,26
M14	37,08	185,20	204,78	37,08	649,35
M24	402,60	206,02	528,38	402,60	1745,62
M3	51,15	41,75	3289,94	51,15	3475,74
M6	73,40	205,73	121,30	73,40	679,56
M7	172,12	110,55	444,09	172,12	1009,42
M8	35,55	95,54	306,56	35,55	568,73
PM-047	20,97	34,50	63,04	20,97	173,98
PM-048	67,77	111,75	381,98	67,77	741,04
PM-078	313,64	229,89	1393,07	313,64	2480,13
PM-079	30,69	8,73	324,31	30,69	403,14
PM-080	65,22	158,68	231,14	65,22	678,93
PM-084	45,27	62,37	457,40	45,27	672,68
PM-085	6,91	27,80	170,43	6,91	239,83
M22	56,52	57,38	153,04	56,52	380,85
M5	78,00	52,61	200,87	78,00	462,10
PM-077	24,81	2,25	52,61	24,81	106,72
PM-045	86,19	160,93	176,08	86,19	670,31
M2	541,68	2035,99	9009,25	541,68	14164,58
M4	57,03	80,62	403,91	57,03	679,21
M11	8,70	19,96	82,61	8,70	139,92
PM-056	26,85	5,43	23,48	26,85	88,04
PM-057	23,78	4,12	28,26	23,78	84,06