

Universidad Central de Venezuela

Facultad de Ciencias

Escuela de Química



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

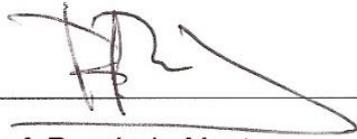
“EVALUACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y CALIDAD QUÍMICA DE LAS AGUAS DE LA LAGUNA PÍRITU DEL EDO. ANZOÁTEGUI, VENEZUELA”

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por la **Br. Ellana Andreina Ponton Jimenes**, como requisito para optar al título de Licenciada en Química Opción Tecnología.

Caracas, 25 Mayo de 2018

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“EVALUACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE LA CALIDAD QUÍMICA DE LAS AGUAS DE LA LAGUNA PÍRITU DEL EDO. ANZOÁTEGUI, VENEZUELA”**, presentado por la Br. Ellana Andreina Ponton Jimenes, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Química.



Prof. Ramón L. Montero

Tutor



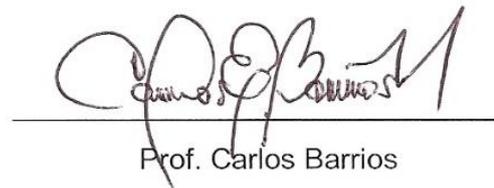
Prof. Williams Meléndez

Tutor



Prof. Paulino Betancourt

Jurado



Prof. Carlos Barrios

Jurado

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco infinitamente a mi Señor Jesús por su gracia para mí, no hay palabras suficientes para agradecerle; ¡GRACIAS! porque me ha dado más de lo que merezco. Gracias porque tomaste mi lugar y entregaste todo por mí, cambiando mi vida. Perdida estaba y tu amor me encontró. Todo lo debo a ti, esto fue por ti, porque sabes cuantas veces estuve a punto de abandonar, pero tú me animaste con tu palabra a no hacerlo y seguir luchando. TE AMO PADRE. A ti sea la gloria siempre.

En segundo lugar, agradezco a mis padres Evaristo y Ana, gracias porque ustedes me presionaron y me apoyaron en todo para hacer esto, gracias por su esfuerzo y sacrificio para sacarnos a delante a mis hermanos y a mí. Gracias por querer lo mejor para nosotros. Los amo mucho. Dios los bendiga.

Gracias a mis tutores Ramón y Williams, gracias por la oportunidad. En especial a mi tutor Ramón gracias por recibirme sin conocerme y guiarme en este trabajo, fue un honor trabajar con ud. Gracias por sus consejos profesores.

Gracias a cada profesor de la facultad de quienes aprendí muchísimo, prof Carlos Landaeta, MariLorena, Luis Gómez, Jorge, Jairo, Ronald, Ivette, Paulino, Lupe, Golding, Lola, José Daniel, etc. Muchas gracias por su esfuerzo y tiempo para enseñarle a las nuevas generaciones lo que uds han aprendido.

Gracias a mis queridos amigos de lucha, Luis, Norge, Ivan, Jessi, Barbie, Ale, Génesis, Luz, Anita y Juan. Compartimos muchos momentos de risa y pudimos entendernos en nuestro dolor también. Los quiero mucho.

Y gracias a todos mis hermanos y pastores de UBF, uds son mi familia. Gracias a la P. Sara por su apoyo y consejos siempre en cada aspecto de mi vida, gracias por empujarme para terminar esto. Gracias a la p. Betsy por su ánimo para ayudarme y entenderme y al p Rafael por su apoyo y disposición para ayudarme a culminar. A Gaby porque me escuchaste siempre cuando de la universidad se trataba y me apoyaste el oración por mucho tiempo. A Majo, Carmen, Yurme, Abigail y Sra Miriam

las quiero hermanas. Gracias a los que no nombro aquí por cuestiones de espacio. Gracias a Dios por mi familia UBF.

Gracias a Dios por mi hermosa UCV, porque me permitió estudiar en esta gran casa de estudios que para mí es la mejor. Gracias por la facultad de Ciencias, donde en cada salón de clases me forme y me hizo menos ignorante en el área de la química, en especial al personal que labora allí, al Sr Fernando, Gersy, Luis Vilchez y prof Luis Feo gracias por toda la ayuda brindada. Sin tener el apoyo del Instituto y sin ustedes no hubiese sido posible culminar este trabajo experimental.

RESUMEN

En la presente investigación fue realizada evaluación hidrogeoquímica de las aguas de Laguna Piritu del edo. Anzoátegui. Para ello, fueron captadas 15 muestras de aguas superficiales a través de un muestreo sistemático a fin de cubrir el mayor área posible y realizar la interpolación de los datos químicos, todo esto, con el fin de establecer la calidad química de las aguas de acuerdo al Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995),

Para cumplir con los objetivos planteados, durante la fase de campo fueron medidos los parámetros pH y conductividad; mientras que en el laboratorio se determinó la concentración de las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Sólidos disueltos totales (SDT) y sólidos suspendidos (SS). Las técnicas utilizadas para realizar las determinaciones de las concentraciones de las especies químicas fueron la titulación potenciométrica, la espectroscopia de emisión y absorción atómica de llama, turbidimetría y argentometría. Los resultados obtenidos fueron validados a través de los cálculos de balance iónico, relación aniones frente a cationes y la conductividad ideal frente a conductividad de campo.

Por su parte, la utilización del diagrama de Piper permitió identificar la presencia de un solo tipo de agua, siendo esta del tipo $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$. Los valores de SDT permitieron determinar que el 87% de las muestras se clasifican como aguas salmueras, mientras que el 13% restante se clasificó como aguas saladas. Por otro lado, a través de los mapas de distribución espacial y relaciones iónicas Na^+/Cl^- , $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ y $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ se pudo concluir que el proceso principal que podría estar controlando la composición química de las aguas es principalmente la intrusión marina, además del proceso de dilución producto de la entrada de agua del río Unare, procesos de evaporación y procesos de interacción agua roca.

Finalmente, en lo referente a la calidad, se señala que el 100% de las aguas de la zona de estudio se asocia básicamente a usos industriales que no requieren de agua potable, a la navegación, generación de energía, transporte, dispersión y

desdoblamiento de poluentes sin que se produzca interferencia con el medio ambiente adyacente, según lo establecido por la normativa para la clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos según lo establecido por el Decreto 883 de la Gaceta Oficial N° 5.021 (1995), debido a las altas concentraciones de las especies químicas determinadas y a los altos valores de los parámetros fisicoquímicos determinados en campo.

Palabras claves: Hidrogeoquímica, calidad, laguna costera, Piritu

INDICE GENERAL

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo general	4
2.2. Objetivos específicos	4
3. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA.....	5
3.1. El agua.....	5
3.2. Ciclo hidrológico del agua	6
3.3. Aguas superficiales.....	7
3.4. Lagos y lagunas	8
3.5. Lagunas costeras.....	8
3.6. Tipos de lagunas costeras	8
3.6.1. Lagunas costeras y albuferas.....	9
3.6.2. Deltas y llanuras de inundación.....	9
3.6.3. Salinas.....	10
3.7. Características físico-químicas de las lagunas costeras.....	10
3.7.1. Área del humedal y conectividad.....	10
3.7.2. Conductividad y salinidad del agua	11
3.7.3. Tipo de sales dominantes.....	11

3.7.4.	Aportes y salidas de aguas superficiales	11
3.7.5.	Aportes y salidas de agua subterránea	12
3.7.6.	Aportes de agua marina	12
3.7.7.	Oxígeno y sulfhídrico	13
3.7.8.	Concentración de nutrientes inorgánicos (compuestos de N y P) en el agua.....	13
3.7.9.	Materia orgánica	13
3.7.10.	Acidificación	14
3.8.	Factores que afectan la hidrogeoquímica de las lagunas costeras o albuferas	14
3.9.	Valores composicionales de las aguas naturales	15
3.10.	Constituyentes	16
3.11.	Herramientas hidrogeoquímicas de interpretación.....	20
3.11.1.	Diagrama de Piper.....	20
4.	ANTECEDENTES	25
4.1.	Internacionales.....	25
4.2.	Nacionales	27
5.	ZONA DE ESTUDIO	31
5.1.	ZONA DE ESTUDIO	31
6.	METODOLOGIA	34

6.1.	Etapa de pre-campo.....	34
6.2.	Etapa de campo.....	35
6.3.	Etapa de laboratorio.....	37
6.3.1.	Determinación de la alcalinidad.....	38
6.3.2.	Determinación de sólidos suspendidos (SS)	39
6.3.3.	Determinación de las especies químicas.....	39
6.3.3.1.	Determinación de los cationes Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ y Ca ²⁺	39
6.3.4.	Determinación de aniones Cl ⁻ y SO ₄ ²⁻	40
7.	PRESENTACIÓN Y DISCUSION DE RESULTADOS	41
7.1.	Presentación de los resultados	41
7.2.	Precisión de los análisis y Limite de detección	41
7.3.	Validación de resultados	43
7.3.1.	Balance Iónico	43
7.3.2.	Relación de aniones/cationes.....	44
7.3.3.	Relación de la conductividad ideal y la conductividad medida	45
7.4.	Hidrogeoquímica de las aguas.....	47
7.4.1.	Clasificación de las aguas	47
7.4.2.	Variación de los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad	49
7.4.2.1.	pH	49
7.4.2.2.	Conductividad eléctrica	51

7.4.3. Especies químicas catiónicas Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ y Mg ²⁺	52
7.4.3.1. Sodio (Na ⁺).....	52
7.4.3.2. Potasio (K ⁺).....	54
7.4.3.3. Calcio (Ca ²⁺)	55
7.4.3.4. Magnesio (Mg ²⁺)	57
7.4.4. Especies químicas aniónica HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ y SO ₄ ²⁻	59
7.4.4.1. Bicarbonato (HCO ₃ ⁻).....	59
7.4.4.2. Cloruro (Cl ⁻).....	60
7.4.4.3. Sulfato (SO ₄ ²⁻).....	62
7.4.5. Solidos Suspendidos (SS).....	64
7.4.6. Solidos Disueltos Totales (SDT).....	65
7.5. Relaciones iónicas	68
7.5.1. Relación Na ⁺ /Cl ⁻	68
7.5.2. Relación Ca ²⁺ /HCO ₃ ⁻	69
7.5.3. Relación Ca ²⁺ /Mg ²⁺	70
7.6. Evaluación de la calidad química de las aguas.....	71
8. CONCLUSIONES	73
9. RECOMENDACIONES	74
10. BIBLIOGRAFÍA.....	75
Apéndices.....	80

APÉNDICE A	80
APÉNDICE B	83
APÉNDICE C	96

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación de las principales lagunas litorales de Venezuela	3
Figura 2. Ciclo Hidrológico	7
Figura 3. Distribución de la naturaleza química de las aguas en el diagrama de Piper	21
Figura 4. Diagrama de Piper	22
Figura 5. Ubicación de la laguna de Píritu.....	32
Figura 6. Metodología de estudio.....	34
Figura 7. Etapa Pre-campo	35
Figura 8. Punto de muestreo en la laguna Píritu	36
Figura 9. Esquema de trabajo seguido durante la etapa de campo	36
Figura 10. Etapa de laboratorio	37
Figura 11. Error porcentual del Balance Iónico	44
Figura 12. Relación de aniones / cationes	44
Figura 13. Relación de la conductividad ideal / la conductividad medida	46
Figura 14. Diagrama de Piper de la laguna Píritu	48

Figura 15. Caja gráfica de pH.....	49
Figura 16. pH medidos.....	50
Figura 17. Caja gráfica para la conductividad	51
Figura 18. Distribución de la conductividad de campo	52
Figura 19. Caja gráfica para el sodio.....	53
Figura 20. Distribución de Na ⁺ en cada punto de muestreo	53
Figura 21. Caja gráfica de potasio.....	54
Figura 22. Distribución de K ⁺ en cada punto de muestreo	55
Figura 23. Caja gráfica para el calcio	56
Figura 24. Distribución de calcio en cada punto de muestreo	57
Figura 25. Caja gráfica para el magnesio.....	58
Figura 26. Distribución de magnesio en la laguna Píritu	58
Figura 27. Caja gráfica para el bicarbonato	59
Figura 28. Distribución de HCO ₃ ⁻ en cada punto de muestreo	60
Figura 29. Caja gráfica para el cloruro	61
Figura 30. Distribución de la Cl ⁻ en cada punto de muestreo.	62
Figura 31. Caja gráfica para el sulfato.....	63
Figura 32. Concentración de sulfato en cada punto de muestreo.	63
Figura 33. Caja gráfica para los sólidos suspendidos	64
Figura 34. Concentración de SS en cada punto de muestreo.	65

Figura 35. Caja gráfica de sólidos disueltos totales	66
Figura 36. Concentración de SDT en cada punto de muestreo	67
Figura 37 Relación Na^+/Cl^-	69
Figura 38 Relación $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$	71
Figura 39 Relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	71
Figuras 40 Curvas de titulación obtenidas en la determinación de la alcalinidad.....	86
Figura 41. Curva de calibración de K^+ y Na^+	90
Figura 42 Curva de calibración de Mg^{2+}	91
Figura 43 Curva de calibración Ca^{2+}	92
Figura 44 Curva de calibración para el SO_4^{2-}	95

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Distribución en porcentaje del agua en la tierra ^[1]	5
Tabla 2 Valores composicionales representativos de las aguas naturales ^[22]	16
Tabla 3 Tipos de aguas y sus usos asociados según Decreto N° 883 ^[23]	23
Tabla 4 Parámetros estadísticos	42
Tabla 5 Clasificación de las aguas según la concentración de SDT ^[40]	67
Tabla 6 Clasificación de las aguas según los SDT obtenidos experimentalmente	68
Tabla 7 Relación iónica $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$	70

Tabla 8 Comparación de los valores de concentración obtenidos vs los establecidos en el Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995).	72
Tabla A - 1 Ubicación geográfica y parámetros fisicoquímicos de cada muestra, medidos "in situ" durante la etapa de campo	81
Tabla A - 2 Concentración de las especies químicas de las muestras de aguas de la Laguna Piritu	82
Tabla B - 1 Datos de la curva de calibración de K^+ y Na^+	89
Tabla B - 2 Curva de calibración de Mg^{2+}	90
Tabla C - 1 Porcentaje del balance iónico	98
Tabla C - 2 Conductividades equivalentes de los iones en solución a 25 °C.....	100
Tabla C - 3 Conductividad Ideal determinada a 25°C	101

1. INTRODUCCIÓN

Las lagunas costeras son espacios abiertos de aguas costeras salobres someras, de salinidad y volumen de agua variable, las cuales pueden estar total o parcialmente separadas del mar por bancos de arena, gravas o con menor frecuencia, rocas. La salinidad puede variar desde aguas salobres hasta hipersalinas dependiendo de las precipitaciones, la evaporación, las aportaciones de aguas dulces, las inundaciones temporales desde el mar o por intercambio mareal. La composición hidrogeoquímica de sus aguas también varía en función del agua de mar entrante y la composición del agua, tanto superficial como subterránea, que las alimenta ^[18], así como de la topografía, la composición de los sedimentos, la vegetación acuática sumergida, entre otros, que determinan los cambios en las propiedades físicas y químicas de dichas lagunas. ^[19]

Estas lagunas, al igual que los humedales costeros, proporcionan una serie de beneficios y posibilidades de utilización, y aprovechamiento para los seres vivos. Mitsch y Gosselink (1993) consideran el valor de estos desde tres puntos de vista:

1. La Población: Los humedales constituyen importantes fuentes de recursos que pueden aprovecharse comercialmente, lo cual permite el desarrollo de actividades pesqueras y de acuicultura. ^[24] ^[25] ^[26]
2. El Ecosistema: reducen los peligros de inundaciones, mejoramiento de la calidad del agua, y valor estético y recreativo. ^[24]
3. Lo Global: Contribuyen a estabilizar los niveles globales de nitrógeno, azufre atmosférico, dióxido de carbono y metano. ^[24]

Otros valores de las lagunas son la producción de energía, por ejemplo, la obtención de leña como combustible casero, la extracción de minerales económicamente aprovechables, como la sal en el caso de Venezuela, y lugares de investigación científica utilizadas ampliamente por instituciones como la UCV, UDO, USB, LUZ, UPEL, Fundación La Salle, al considerar que “son verdaderos laboratorios naturales

al alcance de la mano, donde en un ecosistema bien delimitado y de dimensiones asequibles podemos aprender algunos aspectos del maravilloso funcionamiento de la naturaleza”, de aquí deriva su valor educativo ^[26].

Las lagunas costeras son cuerpos de agua relativamente cerrados que, debido a su proximidad al medio terrestre pueden ser vulnerables a los impactos humanos. Por lo tanto, las características medioambientales estarán condicionadas por su entorno inmediato, que determinarán la composición mineralógica de los sedimentos, la calidad de sus aguas y el nivel de contaminación de los organismos que viven en el interior. ^[19]

En unos 4000 Km de costas, Venezuela exhibe un muestrario muy completo de lagunas litorales. ^[25] En las costas venezolanas destacan una decena de lagunas con diversos valores: La Restinga (estado Nueva Esparta), Chacopata y Los Patos (Sucre), Unare y Píritu (Anzoátegui), Tacarigua (Miranda), Boca de Caño (Falcón), Los Olivitos, Sinamaica y Cocinetas en el estado Zulia. ^[30]

En la figura 1 se presentan a continuación las principales lagunas litorales de Venezuela.

En el estado Anzoátegui se encuentra la laguna costera Píritu que posee gran influencia antrópica como consecuencia del desarrollo en sus cercanías de actividades agrícolas, urbanas e industriales ^[20], así mismo posee dos aportes de agua; uno dulce debido a la desembocadura del río Unare hacia el oeste de la laguna; mientras por el este está conectada al mar por una boca. Asimismo, procesos asociados a la evaporación y dilución pueden afectar las concentraciones de sales en la misma y verse alterado el ecosistema. Es importante mencionar que en Laguna se construyeron instalaciones de una camaronera, a finales de la década de los ochenta. Los efectos negativos de este desarrollo fueron: Incremento de la erosión y el transporte de sedimentos hacia la laguna, alteración del balance sedimentario costero y aumento de la erosión de las playas vecinas, disminución de los aportes de agua dulce del río Unare a la laguna y desecamiento de parte de la masa de agua lagunar. ^[31] ^[32]

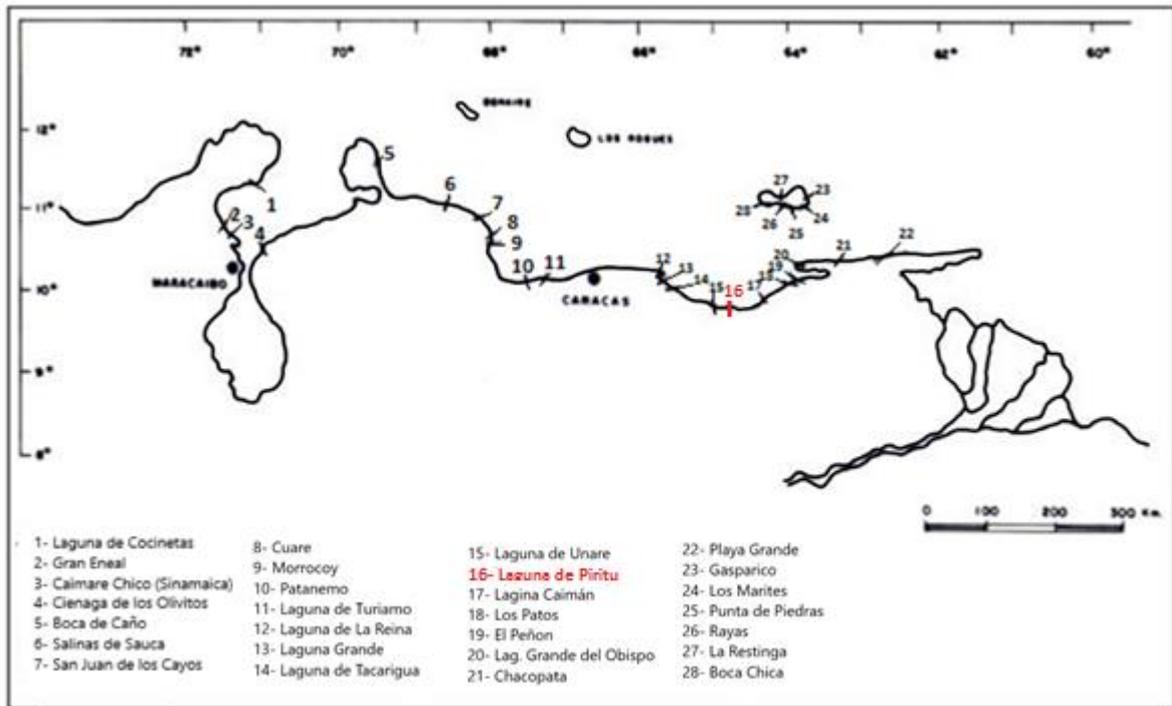


Figura 1. Ubicación de las principales lagunas litorales de Venezuela [25]

En relación a lo antes expuesto, el presente proyecto de investigación busca desarrollar un estudio hidrogeoquímico en la laguna costera de Píritu, que contribuya a la generación de nuevos conocimientos mediante la cuantificación de concentraciones de las especies químicas inorgánicas sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{+2}), magnesio (Mg^{+2}), cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{-2}) y bicarbonato (HCO_3^-), y cloruro (Cl^-) para establecer las características composicionales, determinar la calidad química del agua y clasificar los tipos de aguas presentes, así como observar la posible acumulación y distribución de las mismas en dicha laguna.

Cabe destacar que este tipo de estudio hidrogeoquímico no ha sido implementado en las aguas superficiales de la Laguna Píritu, lo que podría incentivar y dar paso a otros trabajos de investigación en esta zona, con miras a la conservación, preservación y uso racional de este importante ecosistema.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Realizar un estudio hidrogeoquímico y de la calidad química las aguas de la Laguna Píritu del Edo. Anzoátegui, Venezuela.

2.2. Objetivos específicos

- 1) Caracterizar hidrogeoquímicamente las aguas de la laguna Píritu del estado Anzoátegui mediante la medición de los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad, así como la determinación de la concentración de las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- y Cl^- y la concentración de sólidos suspendidos (SS) y sólidos disueltos totales (SDT).
- 2) Establecer la calidad química de las aguas de la laguna Píritu según el Decreto Presidencial N° 883
- 3) Identificar el o los tipos de aguas presentes en la zona de estudio.

3. REVISION BIBLIOGRAFICA

3.1. El agua

El agua en la Tierra aparece en muchas formas diferentes: vapor de agua en la atmósfera, agua de lluvia y de nieve en las precipitaciones, agua salada en los océanos, marismas y aguas profundas, agua dulce en ríos, lagos y glaciares: así como el agua subterránea que se encuentra por debajo del superficie de la tierra a relativa poca profundidad.^[1]

La supervivencia del hombre depende del agua, esta es imprescindible para la vida, siendo el componente inorgánico más abundante de los seres vivos. Constituye en el hombre el 86 % de su peso corporal durante la niñez y el 60 % en la edad adulta. Teniendo en cuenta los requerimientos para el abasto, la industria, la agricultura y otros usos, cada ser humano gasta alrededor de 500 litros de agua al día, puede afirmarse que la civilización moderna no puede existir sin la suficiente cantidad de agua.^[1] Las diferentes formas en que aparece el agua en la Tierra son reportadas en muchos trabajos, con cifras más o menos similares. En la tabla 1 se presenta en bloques la distribución del agua alrededor de la tierra.

Tabla 1 Distribución en porcentaje del agua en la tierra^[1]

Aguas Superficiales	Lagos de agua dulce	0,0171%
	Lagos salados y mares interiores	0,009%
	Ríos y canales	0,0001%
Aguas Subterráneas	Agua vados (incluye humedad del suelo)	0,005%
	Agua subterránea almacenada hasta la profundidad de 1km (algunas saladas)	0,33%
	Agua subterránea más profundas (muy saladas no potables)	0,29%
Otras Aguas	Atmósfera	0,001
	Océanos	97,2%
	Casquetes polares y glaciares	2,15*

*Antártica: 86 %, Ártico: 13 %, Otros glaciares: 13 %.

3.2. Ciclo hidrológico del agua

El ciclo hidrológico es la circulación de las masas de aguas en diferentes estados físicos interconvertibles entre sí, que se da entre el ambiente y los seres vivos. Este ciclo se produce por la influencia de la fuerza de gravedad y la energía solar. [3]

El ciclo del agua no se inicia en un lugar específico, pero es conveniente describir el ciclo hidrológico comenzando en los océanos. El sol calienta el agua de los océanos, la cual se evapora hacia el aire como vapor de agua, corrientes ascendentes de aire llevan el vapor a las capas superiores de la atmósfera, donde la menor temperatura causa que el vapor de agua se condense y forme las nubes. Las corrientes de aire mueven las nubes sobre el globo, las partículas de nube colisionan, crecen y caen en forma de precipitación. Parte de esta precipitación cae en forma de nieve, y se acumula en capas de hielo y en los glaciares, los cuales pueden almacenar agua congelada por millones de años. En los climas más cálidos, la nieve acumulada se funde y derrite cuando llega la primavera. La nieve derretida corre sobre la superficie del terreno como agua de deshielo. La mayor parte de la precipitación cae en los océanos o sobre la tierra en forma de lluvia, donde, debido a la gravedad, corre sobre la superficie como escorrentía superficial. Una parte de esta escorrentía alcanza los ríos en las depresiones del terreno; en la corriente de los ríos el agua se transporta de vuelta a los océanos. [3]

El agua de escorrentía y el agua subterránea que brota hacia la superficie, se acumula y almacena en los lagos de agua dulce. No toda el agua de lluvia fluye hacia los ríos, una gran parte es absorbida por el suelo como infiltración. Parte de esta agua permanece en las capas superiores del suelo, y vuelve a los cuerpos de agua y a los océanos como descarga de agua subterránea. Otra parte del agua subterránea encuentra aperturas en la superficie terrestre y emerge como manantiales de agua dulce. El agua subterránea que se encuentra a poca profundidad, es tomada por las raíces de las plantas y transpirada a través de la superficie de las hojas, regresando a la atmósfera. [3]

Otra parte del agua infiltrada alcanza las capas más profundas de suelo y recarga los acuíferos (roca subsuperficial saturada), los cuales almacenan grandes cantidades de agua dulce por largos períodos de tiempo. A lo largo del tiempo, esta agua continua moviéndose, parte de ella retornará a los océanos, donde el ciclo del agua se "cierra" y comienza nuevamente. [3] En la Figura 2, podemos observar de manera resumida todo el proceso del ciclo del agua.



Figura 2. Ciclo Hidrológico [3]

3.3. Aguas superficiales

Son aquellas que circulan sobre la superficie de la Tierra. Su existencia es consecuencia de las precipitaciones, cuando la velocidad de caída de la lluvia es mayor que la capacidad del suelo para absorberla, donde fluyen sobre la superficie del terreno a través de un proceso denominado escorrentía; del mismo modo, las aguas superficiales se pueden producir por el afloramiento de las aguas subterráneas. [9]

La importancia de este tipo de agua radica en que son eje de desarrollo de los seres humanos, ya que representan una fuente de abastecimiento para el impulso de diferentes actividades socioeconómicas, siendo utilizadas como vías para el

desplazamiento de mercancías, como fuentes de agua para irrigación y como fuente de energía [9]

Las aguas superficiales son cuerpos de aguas que incluyen tanto a las aguas naturales como a las artificiales, que consideran los cauces de corrientes naturales continuos y discontinuos, así como los lechos de los lagos, lagunas y embalses. [2]

3.4. Lagos y lagunas

Los lagos y lagunas son sistemas abiertos y dinámicos, que ocupan generalmente depresiones naturales, por lo que están localizados en el centro de cuencas de drenaje relativamente simétricas, con entradas de agua desde varios puntos. Las lagunas presentan características similares a los lagos, se diferencian básicamente en que las dimensiones de éstas son menores. Las entradas y salidas de un lago son determinantes en su composición. Dentro de los principales factores que afectan la composición química y biológica de las lagunas con relación a su cantidad y calidad, se encuentran: el clima, la geomorfología, el sustrato geológico, la vegetación terrestre, las actividades humanas y la contaminación atmosférica. [4]

3.5. Lagunas costeras

Las lagunas son consideradas como depresiones costeras, someras (<10m) con su eje principal paralelo a la costa, conectada al mar temporal o permanentemente por uno o más canales y separada de él por una barrera física. Estos sistemas pueden o no estar sujetos a la mezcla de mareas y su salinidad puede variar desde aguas dulces hasta aguas hiper-salinas, dependiendo del balance hídrico. Fueron formadas como resultado de la elevación del nivel del mar principalmente durante el Holoceno o Pleistoceno, mientras que la construcción de las barreras costeras se atribuye a procesos marinos. [5]

3.6. Tipos de lagunas costeras

Existen tres tipologías de lagunas costeras: lagunas costeras y albuferas, deltas y llanuras de inundación y salinas; que se definen de la siguiente forma:

3.6.1. Lagunas costeras y albuferas

Estos reservorios hídricos son cuerpos de agua costeros, separados aparentemente del mar por una barra arenosa o de cantos cuya formación de carácter genético está unida o relacionada, con procesos de dinámica litoral, actuales o subactuales. Sus aguas son de salinidad variable, en función de la influencia tanto de las aguas marinas como de aguas continentales superficiales o subterráneas que la alimentan. Son zonas dominadas por la dinámica litoral. Dentro de este grupo se incluyen las lagunas costeras y albuferas, en cualquier estado de evolución. Su formación es debida al cierre de una bahía mediante la formación de una restinga que las separa del mar, es decir, barras y flechas litorales que cierran antiguas bahías dando lugar a lagunas interiores. También se incluyen las pequeñas lagunas costeras formadas en las desembocaduras de los ríos temporales, que reciben aguas fluviales durante los períodos lluviosos y están influenciados por las aguas marinas, ya sea por el oleaje o por filtraciones a través de la barra arenosa, durante los períodos secos. ^[17]

3.6.2. Deltas y llanuras de inundación

Este grupo se caracteriza, desde el punto de vista genético, por presentar un predominio de la dinámica fluvial sobre la acción litoral. Se puede dividir en dos subgrupos: Los deltas y los humedales. Los deltas están caracterizados porque su proceso de formación depende de la descarga fluvial, de la dinámica costera y de los procesos tectónicos que permiten la acumulación de sedimentos. Uno de los rasgos principales de estos sistemas está definido por la rápida evolución que mantienen en el tiempo geológico, dando lugar a la formación de una gran variedad de zonas húmedas, tanto de carácter temporal como permanente, de agua dulce como salada. Por su parte, los humedales (lucios) son formados por estancamiento, bastante permanentes, de aguas dulces y salinas procedentes de las inundaciones aluviales (inundación invernal) y de la descarga de aguas subterráneas. ^[17]

3.6.3. Salinas

Las salinas son masas de agua costera modificadas por la acción antrópica para la extracción de la sal. Son alimentados de agua marina o salmuera, formando esteros que se denominan evaporadores, concentradores y cristalizadores dependiendo la salinidad de la salmuera. Cuando se aprovecha la extracción de sal, son sometidas a una evaporación extrema, controlada en el caso de las salinas industriales. En muchos casos, la manipulación antrópica para la extracción industrial de sal ha transformado la fisonomía natural del área en un sistema formado por una serie de balsas someras, en las que se favorece la evaporación natural de agua por calentamiento natural, incrementándose progresivamente la salinidad hasta la evaporación total del agua. En el caso particular de España, las salinas tienen un régimen de explotación, generalmente, de abril a septiembre, en el cual se realiza la extracción de la sal. El resto del año, se comportan como lagunas costeras saladas, posiblemente similares a las lagunas de origen.^[17]

3.7. Características físico-químicas de las lagunas costeras

Las lagunas costeras presentan ciertas características físico-químicas que dependen propiamente de su ubicación y su interacción en el intercambio de aguas, reflejadas en parámetros como la conductividad eléctrica y la salinidad, acidificación y pH, así como su concentración de nutrientes inorgánicos (N y P), Oxígeno y sulfhídrico, sales dominantes y los aportes de agua superficial, subterránea y marina, materia orgánica.

3.7.1. Área del humedal y conectividad

La modificación de las áreas costeras se ha acentuado extraordinariamente alrededor del mundo debido a la ocupación humana, esto ha causado una reducción e incluso, desaparición de grandes zonas de humedales y lagunas costeras, por desecación, urbanización, modificación hidrológica, entre otros y el aislamiento de zonas anteriormente conectadas. En la actualidad, muchos humedales costeros en el mundo se han visto reducidos a zonas puntuales con inundación permanente y por tanto, más difícilmente ocupables por otras actividades. Estas zonas otorgan una heterogeneidad

espacial imprescindible para algunas especies y tienen un papel amortiguador esencial.^[17]

3.7.2. Conductividad y salinidad del agua

Las lagunas costeras están caracterizadas por la mezcla de aguas continentales y marinas. La dominancia de un tipo u otro de aporte depende de cambios estacionales regulados por los ciclos naturales. Existe una gradación espacial de la conductividad entre las zonas de aportes de aguas superficiales o subterráneas continentales con menor conductividad, hasta las zonas cercanas al mar o desembocaduras en las que la conductividad es mucho más elevada. El intervalo de conductividad varía entre el correspondiente a aguas dulces y aguas marinas, e incluso mayores en aquellos humedales en los que se producen procesos naturales de evaporación y desecación. En el caso de las salinas, son hipersalinas y la conductividad de la salmuera es mayor cuanto mayor es la etapa de evaporación en la que se encuentra el estero. En muchos casos cercanos a las desembocaduras y con la suficiente profundidad; existe además, un gradiente vertical positivo de salinidad. Es la variable que determina en mayor medida la estructuración de las comunidades de estos ecosistemas acuáticos.^[17]

3.7.3. Tipo de sales dominantes

La composición hidroquímica de sus aguas varía en función del agua de mar entrante en las mismas y de la composición del agua, tanto superficial como subterránea, que las alimenta. El Cl^- y el Na^+ son los elementos dominantes en general. La concentración de bicarbonatos, que proceden de los aportes de aguas continentales superficiales o subterráneas, es importante para mantener el tamponamiento del sistema.^[17]

3.7.4. Aportes y salidas de aguas superficiales

Una de las características de las lagunas costeras es el flujo del agua. Estas son sistemas muy dinámicos en los que entran aguas con una composición iónica determinada por los aportes continentales generalmente ricos en nutrientes, esto en el caso de lagunas cuya alimentación mayoritaria es superficial; y en el caso de las

lagunas alimentadas por aguas marinas que poseen mayor cantidad de sales, éstas salen con mayor riqueza planctónica. La cantidad de los aportes superficiales y las salidas condicionan el balance hídrico del sistema. La tasa de renovación es alta. El estancamiento antrópico del agua es un factor negativo que afecta no sólo a la calidad del agua sino que también impide la libre circulación de especies, sobre todo piscícolas necesarias para determinados momentos de sus ciclos vitales. Conocer la magnitud de los flujos de agua y por ello, el tiempo de renovación es un factor muy importante, pero es una tarea difícil porque no es sencillo evaluar las entradas superficiales ni las marinas. ^[17]

3.7.5. Aportes y salidas de agua subterránea

La mayoría de los humedales están conectados con masas de agua subterráneas. En general, la cuenca superficial de drenaje está limitada al vaso lagunar y, en raras ocasiones en particular con lagunas de mayor tamaño, a cuencas territoriales. Las masas de agua subterráneas que están vinculadas con humedales son de mayor extensión que la propia cuenca superficial. En ocasiones se da el hecho de que las masas de agua no están conectadas con la masa subterránea sobre la que se asientan y dependen de otras masas de agua subterráneas adyacentes o más lejanas. En cualquier caso, los aportes subterráneos de agua en la plana costera suponen una diversificación de los sistemas acuáticos costeros, al constituir zonas de entrada de agua con características muy estables y con hidroquímica diferente, tanto cuantitativa como cualitativamente, comparados con los sistemas costeros que los rodean. ^[17]

3.7.6. Aportes de agua marina

En la mayor parte de los humedales costeros, las aguas son más ricas en cloruros y de mayor salinidad que las aguas aportadas por reservorios superficiales y/o subterráneas, por lo que la importancia relativa de ambos tipos de aportes en la alimentación del lago determina una mayor salinidad en las características físico-químicas del agua, en la medida en que los aportes marinos van cobrando importancia. La influencia marina puede ser de tipo mareal, por el oleaje o por filtración

a través de la barra arenosa. Incluso en lagunas costeras no afectadas por mareas, la hidrología puede estar afectada por intrusiones marinas durante tormentas de mar. ^[17]

3.7.7. Oxígeno y sulfhídrico

Los excesivos aportes de nutrientes a muchos de los sistemas lagunares producen una eutrofización de los mismos, de tal forma que la alta productividad determina que la producción de oxígeno por el fitoplancton y los macrófitos durante el día provoca una saturación de la concentración del oxígeno disuelto; mientras que durante la noche, se registra una disminución del mismo. Estas variaciones diarias son extremas en el caso de lagunas hipertróficas. En casos de elevadas temperaturas y estancamiento pueden producirse crisis distróficas en las que el oxígeno disminuye incluso durante el día produciéndose efectos muy dañinos en las especies de mayor tamaño e, incluso, graves mortandades de peces. ^[17]

3.7.8. Concentración de nutrientes inorgánicos (compuestos de N y P) en el agua

El nitrógeno y el fósforo son compuestos esenciales para los seres vivos. Los valores de compuestos de N suelen presentar variabilidad a lo largo del año, por estar mineralizados o en forma orgánica, según el crecimiento de algas y plantas. Los cambios en las concentraciones del P son mucho más rápidos. En ambos casos es preferible determinar las concentraciones de N y P total para evaluar la cantidad de nutrientes presentes en la laguna. ^[17]

3.7.9. Materia orgánica

La materia orgánica presente en una laguna costera proviene de aportaciones externas y de la degradación de la materia orgánica autóctona. La mineralización de la materia orgánica puede influir en el balance del oxígeno negativamente. Las lluvias torrenciales suelen producir fenómenos de arrastre de materiales periódicamente, especialmente en las lagunas costeras situadas en la desembocadura de cauces fluviales temporales. En otras ocasiones, se producen casos de contaminación con

entradas indeseables de materia orgánica procedentes de vertidos; especialmente negativos son los procedentes de granjas ubicadas en las proximidades. ^[17]

3.7.10. Acidificación

Las lagunas costeras no presentan generalmente problemas de acidificación. El pH sin embargo, sí puede presentar valores excesivamente elevados en casos de hipereutrofia. De la misma forma, la fotosíntesis por parte de la vegetación sumergida incrementa en varias unidades el pH del agua, por lo que la determinación debe hacerse en aguas abiertas alejados de las plantas. ^[17]

3.8. Factores que afectan la hidrogeoquímica de las lagunas costeras o albuferas

Existen factores importantes que pueden afectar la hidrogeoquímica y calidad químicas de las aguas en las lagunas costeras, tales como: fisiográficos, climáticos, litológicos e hidrológicos.

3.8.1. Factores fisiográficos

El valor predominante es la extensión de la lámina de agua abierta, así como la formación vegetal de las riberas y la presencia y evolución de la barra arenosa que separa la laguna del mar. ^[17]

Las alteraciones principales provienen de la urbanización de la playa, de los usos agrícolas del entorno del humedal, de la disminución de aportes costeros, de los cambios en el nivel del mar y de la modificación de las corrientes marinas que modelan la barra litoral. ^[17]

3.8.2. Factores climáticos

El clima influye directa e indirectamente en las características fisicoquímicas de los sistemas de aguas superficiales. Directamente lo realiza a través de los procesos de evaporación y dilución. En sistemas fluviales por ejemplo, cuando el aporte de agua es pequeño, las aguas son más concentradas por el proceso de evaporación; aumentando así la salinidad y la conductividad, siendo las especies mayoritarias más

abundantes. Cuando el aporte de agua es grande, la salinidad y la conductividad disminuyen debido a un proceso de dilución. La influencia indirecta es efectuada por intermedio de la erosión y la meteorización ya que estos dos procesos condicionan el transporte total disuelto y suspendido, y ellos a su vez están afectados por el clima. Por lo tanto, cualquier factor climático que favorezca o no la meteorización o erosión, afectará las características fisicoquímicas de las aguas. [33]

3.8.3. Factores litológicos

Estos dependen de los aportes de materiales continentales o marinos que forman la barra, de su distribución mediante las corrientes litorales y de los procesos de erosión costera. También son importantes los aportes de sólidos en suspensión en las aguas superficiales, que pueden acelerar los procesos de colmatación en estos humedales. [17]

3.8.4. Factores hidrológicos

El régimen hidrológico está determinado por la comunicación con el mar y los aportes de aguas dulces continentales superficiales y subterráneas. En muchos casos, estas lagunas reciben aportes de aguas superficiales procedentes de excedentes de riego que disminuyen la conductividad y aumentan los nutrientes, siendo mayor la influencia marina cuando cesan éstos. [17]

3.9. Valores composicionales de las aguas naturales

En la tabla 2 se presentan los valores generales de concentración de especies químicas, cuyos valores varían dependiendo del tipo de agua.

Tabla 2 Valores composicionales representativos de las aguas naturales^[22]

ESPECIE	TIPO DE AGUA	CONCENTRACION (mg/L)
Na ⁺	– Dulce – Superficiales – Subterránea – Del Mar – Salmuera	1 – 150 <1 a >300 6-500 10000 Hasta 100000
K ⁺	– Dulce – Superficiales – Del Mar – Salmuera	0,1 – 10 1 - 3 400 100 - 100000
Ca ²⁺	– Dulce – Subterránea – Del Mar – Salmuera	10 – 250 Varía ampliamente 400 Hasta 50000
Mg ²⁺	– Dulce – Del Mar – Salmuera	1 – 100 1200 Algunos miles de ppm
Cl ⁻	– Dulce – Del Mar – Salmuera	10 – 250 (a veces >250) 18000 – 21000 Hasta 220000
HCO ₃ ⁻	– Dulce – Del Mar	50 – 350 (a veces 880) 100
SO ₄ ²⁻	– Dulce – Del Mar – Salmuera	2 – 150 3000 Hasta 200000
NO ₃ ⁻	– Dulce – Del Mar – Salmuera – contaminada	0,1 – 10 <1 <10 200 - 1000

3.10. Constituyentes

Los constituyentes de interés presentados en la Tabla 2, se describen a continuación, presentando el posible origen de los mismos en las aguas.

3.10.1. Cloruro

Exceptuando a las evaporitas y rocas de origen marino, el ion **Cloruro** (Cl⁻) esta escasamente presente en las rocas, sin embargo, dada la elevada solubilidad de sus

sales, éstos pasan rápidamente a la fase acuosa pudiendo alcanzar concentraciones muy altas. [6]

El agua de lluvia puede ser una fuente importante de ión cloruro, en zonas de recarga próximas a la costa. Este ion no forma sales de baja solubilidad, no se oxida ni se reduce en aguas naturales, tampoco es adsorbido significativamente ni entra a formar parte de procesos bioquímicos, lo que se le considera un buen trazador. Los intervalos de concentraciones más frecuentes son de 10 a 250 mg/L en aguas dulces; por su parte, en el agua de mar tiene entre 18000 y 21000 mg/L y en las salmueras naturales pueden llegar a tener 220000 mg/L (saturación). Más de 300 mg/L dan sabor salado al agua. [6]

3.10.2. Sulfato

El ion **sulfato** (SO_4^{2-}) procede del lavado de materiales sedimentarios salinos, de la oxidación de sulfuros y de la descomposición de sustancias orgánicas, entre otros. La disolución de yeso y de la anhidrita representan la mayor cantidad aportada de este ión a las aguas subterráneas. Su comportamiento está condicionado por su tendencia a formar iones complejos con Na y Ca y a incorporarse a procesos biológicos. El ión sulfato está sujeto a procesos de reducción, especialmente en presencia de bacterias y materia orgánica. En ambientes reductores ($\text{pH} < 7$) la forma reducida estable es H_2S , mientras que en soluciones alcalinas predomina HS^- . [6]

En aguas dulces, la concentración normal de sulfatos puede variar entre 2 y 150 mg/L; mientras que en aguas salinas, asociado al Ca, puede llegar a 5000 mg/L; y relacionado al Mg y Na, en salmueras, puede alcanzar hasta 200.000 mg/L y para el agua del mar contiene alrededor de 3000 mg/L. Las aguas con elevado contenido en sulfato (selenitosas) no quitan la sed y tienen sabor poco agradable y amargo. El ión sulfato por sí mismo o si va asociado a Mg o Na en cantidades importantes confiere propiedades laxantes. En cantidades elevadas puede ser perjudicial a las plantas, mientras que altas concentraciones perjudican la resistencia del hormigón y cemento.

[6]

3.10.3. **Bicarbonato (HCO_3^-), CO_2 y carbonato (CO_3^{2-})**

El anhídrido carbónico se disuelve en el agua en función de su presión parcial ($p\text{CO}_2$). Una parte permanece en disolución en forma de gas mientras otra reacciona con el agua para dar ácido carbónico (H_2CO_3), que a su vez se disocia parcialmente para dar iones carbonato y bicarbonato. El CO_2 en el agua procede fundamentalmente de la zona edáfica (donde hay una alta concentración debido a la respiración de organismos y la descomposición de la materia orgánica). La disolución de calizas y dolomitas, facilitada por el aporte de CO_2 y/o ácidos orgánicos o inorgánicos, es otra de las fuentes principales de carbonatos y bicarbonatos. En menor medida, la hidrólisis de silicatos es otro de los mecanismos que da lugar a la formación de estos iones. [6]

Los iones HCO_3^- y CO_3^{2-} dan alcalinidad al agua en el sentido que confiere capacidad de consumo de ácido al producir el tamponamiento del sistema. En aguas con $\text{pH} > 8,3$ la especie carbonatada dominante es el ión bicarbonato, con una concentración que suele variar entre 50 y 400 mg/L, aunque puede llegar a alcanzar valores de 800 mg/L. Concentraciones de hasta 1000 mg/L pueden encontrarse en aguas pobres en Ca y Mg o en aquellas donde se producen procesos de liberación de CO_2 (p.e. reducción de sulfatos). El sistema carbonato-bicarbonato está sujeto a procesos de disolución--precipitación, por lo que es conveniente analizar el agua "in situ". [6]

Las especies HCO_3^- y CO_3^{2-} no presentan problemas de toxicidad; sin embargo, las aguas bicarbonatadas sódicas no son adecuadas para el riego, debido a la incorporación de Na al terreno, produciendo la alcalinización del suelo. [6]

3.10.4. **Calcio**

El ion **Calcio (Ca^{2+})** suele ser el catión principal en la mayoría de las aguas naturales debido a su presencia en rocas ígneas, sedimentarias (carbonatos y sulfatos) y metamórficas. La concentración de este ion calcio en el agua subterránea está controlada por los procesos de precipitación-disolución en el sistema carbonato-bicarbonato ($p\text{CO}_2$ y pH) y por el intercambio catiónico con la fase sólida (Na y Mg, entre otros). Concentraciones entre 10 y 250 mg/L son frecuentes en aguas dulces

mientras que en aguas de terrenos yesíferos las concentraciones las pueden llegar a 600 mg/L, y en salmueras, hasta 50.000 mg/L. [6]

3.10.5. **Magnesio**

El ion **Magnesio (Mg²⁺)** es menos abundante que el ion Ca²⁺ en aguas naturales, aunque puede proceder de la disolución de rocas carbonatadas (dolomías y calizas magnesianas), evaporitas y de la alteración de silicatos ferromagnesianos, así como del agua marina. La solubilidad de la magnesita (MgCO₃) es mayor que la de la calcita por lo que, en condiciones normales, puede producirse cierta sobresaturación de carbonato magnésico en el agua. Los procesos de intercambio iónico influyen también en la concentración del ion magnesio en aguas subterráneas, este es retenido con preferencia al ion calcio. En aguas naturales el contenido de ion magnesio no suele sobrepasar los 40 mg/L. En terrenos calcáreos pueden rebasarse los 100 mg/L y en terrenos evaporíticos pueden y alcanzarse valores de 1000 mg/L. [6]

3.10.6. **Sodio**

El ion **Sodio (Na⁺)** procede de la meteorización de silicatos y la disolución de rocas sedimentarias de origen marino y evaporítico. En acuíferos litorales, una fuente importante la constituyen los aportes de agua marina, tanto por intrusión marina, como por infiltración desde la superficie. Las sales de Na son muy solubles y tienden a permanecer disueltas. El ion Na⁺ puede ser adsorbido en arcillas en procesos de intercambio catiónico con otros cationes, como el Ca. La presencia de Na en aguas naturales es muy variable pudiendo alcanzar concentraciones de hasta 120.000 mg/L en zonas en evaporíticas; sin embargo, raramente sobrepasa 100 o 150 mg/L en aguas dulces normales. [6]

3.10.7. **Potasio**

El **Potasio (K⁺)** procede de la meteorización de los feldespatos y de la disolución de depósitos de evaporitas, en particular de sales tipo silvina (KCl) o carnalita (KCl)

MgCl₂). El ión K⁺ tiende a ser fijado irreversiblemente en la formación de arcillas y por adsorción en la superficie de minerales con alta capacidad de intercambio iónico. En aguas subterráneas no suele sobrepasar los 10 mg/L, a excepción de algunas salmueras. En ocasiones, más altas concentraciones pueden ser indicio de contaminación por vertidos de aguas residuales. [6]

3.11. Herramientas hidrogeoquímicas de interpretación

En la literatura se han reportado un importante número de herramientas de interpretación hidrogeoquímica entre las cuales destacan: el diagrama de Piper, relaciones iónicas, normativas de calidad, entre otros.

3.11.1. Diagrama de Piper

Este sistema emplea una representación gráfica que está formada por dos triángulos equiláteros, donde se representan respectivamente, la composición aniónica y catiónica del agua y un campo central romboidal en el que se representa la composición del agua deducida a partir de aniones y cationes. Las concentraciones de los iones están expresadas en función del porcentaje en meq/L. [6]

En la figura 3 se aprecia la distribución de las especies químicas según su composición en el diagrama de Piper, permitiendo identificar el tipo o los tipos de aguas predominantes en la zona de estudio, dependiendo de la región en donde se aprecie mayor distribución.

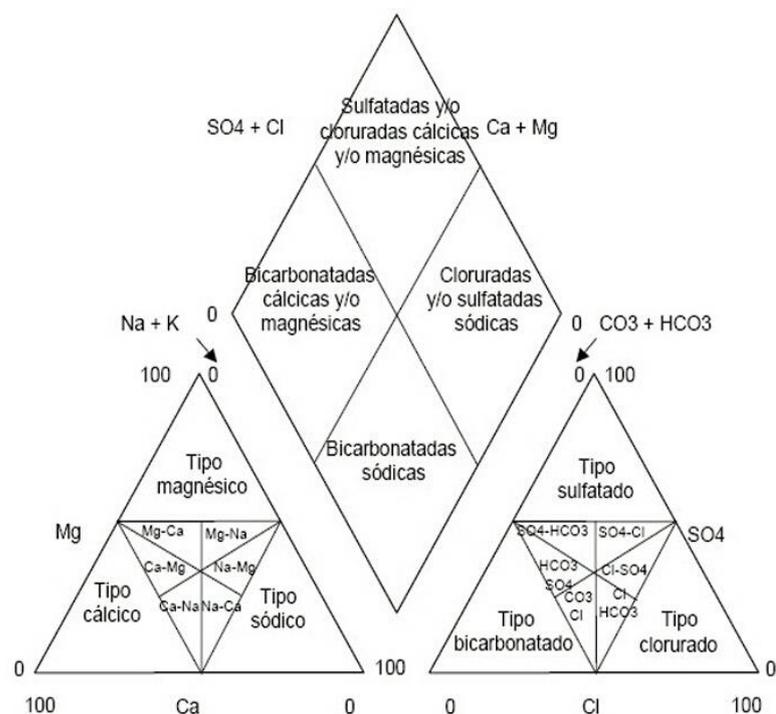


Figura 3. Distribución de la naturaleza química de las aguas en el diagrama de Piper^[7]

Este diagrama permiten reflejar las variaciones causadas por mezclas de aguas, precipitaciones, disoluciones, procesos de intercambio iónico, etc. y permite establecer de forma directa el tipo de agua en relación a las agua en relación a las facies hidroquímicas. ^[6]

Este diagrama permiten reflejar las variaciones causadas por mezclas de aguas, precipitaciones, disoluciones, procesos de intercambio iónico, etc. y permite establecer de forma directa el tipo de agua en relación a las agua en relación a las facies hidroquímicas. ^[6]

En la figura 4 se muestra un ejemplo de la representación esquemática de las especies químicas en el diagrama de Piper. Particularmente este ejemplo muestra la aproximación de la región donde debería caer el agua potable y el agua de mar.

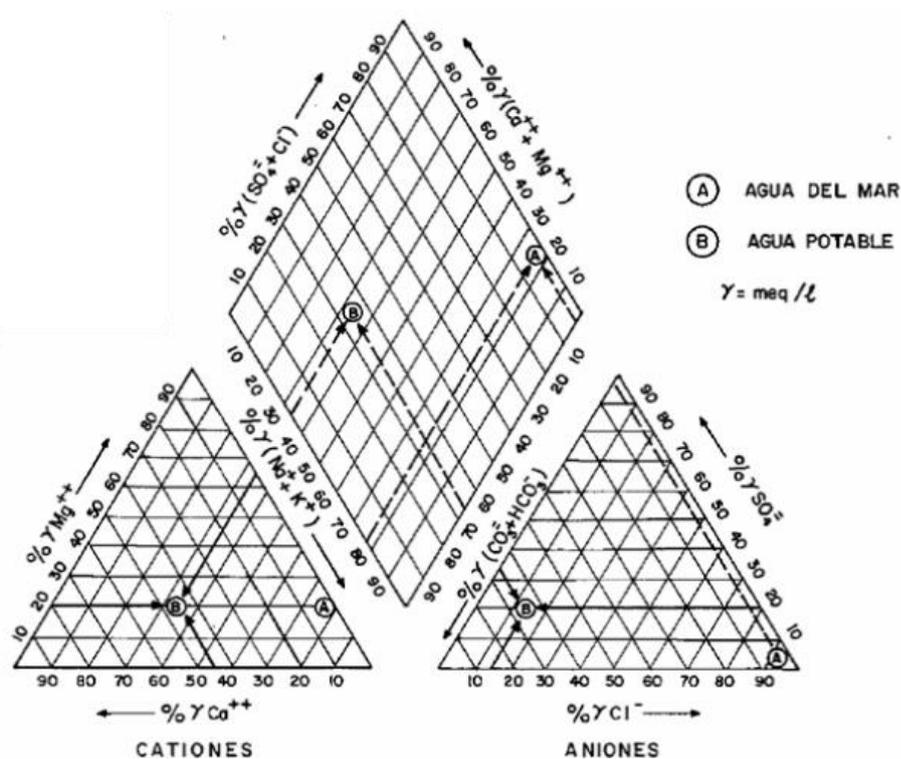


Figura 4. Diagrama de Piper [6]

3.11.2. Normativa de calidad química del agua.

En lo que se refiere al marco legal en Venezuela, atendiendo a una serie de parámetros medidos en las aguas, fue publicado en el Decreto Presidencial N° 883 (Gaceta Oficial N° 5021, 1995) el cual clasifica las aguas según la calidad que éstas presentan. Teniendo como definición de la calidad del agua a la caracterización física, química y biológica de aguas naturales para determinar su composición y utilidad al hombre y demás seres vivos. [23]

En la tabla 3 se presentan los tipos de aguas y el uso correspondiente, según el decreto 883.

Tabla 3 Tipos de aguas y sus usos asociados según Decreto N° 883^[23]

Tipos de aguas	Usos asociados
Tipo 1 o Excelente	Aguas destinadas al uso doméstico y al uso industrial que requiera de agua potable, siempre que ésta forme parte de un producto o sub-producto destinado al consumo humano o que entre en contacto con él.
Tipo 2 o Muy buena	Aguas destinadas al uso doméstico y al uso industrial que requiera de agua potable, siempre que ésta forme parte de un producto o sub-producto destinado al consumo humano o que entre en contacto con él. Aguas para riego de vegetales destinados al consumo humano. Aguas para el riego de cualquier otro tipo de cultivo y para uso pecuario.
Tipo 3 o Buena	Aguas marinas o de medios costeros destinadas a la cría y explotación de moluscos consumidos en crudo.
Tipo 4 o aceptable	Aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia
Tipo 5	Aguas destinadas para usos industriales que no requieren de agua potable.
Tipo 6	Aguas destinadas a la navegación y generación de energía.
Tipo 7	Aguas destinadas al transporte, dispersión y desdoblamiento de poluentes sin que se produzca interferencia con el medio ambiente adyacente.

3.11.3. Relaciones iónicas

El uso de las relaciones iónicas en estudios hidroquímicos constituye una herramienta más a la hora de intentar identificar distintas reacciones físico-químicas y procesos modificadores de la composición química del agua. En concreto, las relaciones iónicas permiten determinar los diversos procesos que se han producido desde los puntos de recarga hasta el área de descarga, procesos de disolución-precipitación, intercambio iónico, entre otros. Estas relaciones se expresan en miliequivalente por litro (meq/L) y van precedidas de la letra r, que significa relación, las cuales reflejan las diferentes propiedades de interacción con el medio. ^[1]

No obstante, es importante destacar que pequeños errores analíticos pueden hacer variar de modo significativo el valor de las relaciones iónicas, especialmente en muestras que presenten una baja mineralización. ^[1]

4. ANTECEDENTES

4.1. Internacionales

Chagas y Suzuki (2005) ^[36] realizaron un estudio sobre la variación hidroquímicas espacial de la laguna tropical Açú ubicada en Rio de Janeiro, Brasil, donde midieron los parámetros fisicoquímicos pH, temperatura, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, así como la alcalinidad, CO₂ disuelto, N y P y clorofila α . Entre los resultados se muestra una disminución del gradiente de la conductividad eléctrica que inicia en la zona cercana a la barrera de arena y disminuye progresivamente se acercan a los afluentes de agua dulce, debido a la influencia del mar. Por otro lado valores como la alcalinidad reflejaron concentración mayor en las zonas más lejanas de la costa. En general, las estaciones de muestreo siempre presentaron insaturación de OD y sobresaturación de CO₂, especialmente en aquellas más cercanas al continente en áreas donde las costas son colonizadas por especies de manglar. Finalmente destacan que las variaciones climáticas como la lluvia y evaporación determinan la dinámica de los nutrientes

Coelho et al. (2006) ^[11] realizó un estudio para evaluar el estado trófico de la laguna costera Although Foz de Almargem al sur de Portugal basado en la calidad del agua y la comunidad fitoplancton. La calidad del agua estaba basada en los parámetros fisicoquímicos temperatura, salinidad, oxígeno disuelto, oxígeno saturado y pH, así como la determinación de sólidos suspendidos y concentración nutrientes tales como NO₃²⁻, NO₂⁻, NH₄, PO₄³⁻ y PT. Entre sus resultados destaca que los parámetros salinidad, pH y sólidos suspendidos, como también la concentración de los nutrientes aumentaron durante los periodos de sequía donde la laguna alcanzaba el nivel de agua más bajo debido al proceso de evaporación. Así como también la salinidad se vio por la intrusión marina y el pH máximo (9,45) debido a la descarga de detergente, lo cual coincidió con el aumento de la concentración de fosfato.

Melis et al. (2008) ^[12] realizaron un estudio hidrogeoquímico de la zona de Küçük Menderes River un rico humedal costero en la llanura de Selçuk donde tres lagos salobres, un pantano y el río Küçük Menderes son los componentes de estos

humedales. Se recolectaron 25 muestras de agua, no solo en los humedales sino en la cuenca hidrológica del humedal (área de recarga) durante los años 2003-2005, en estaciones secas y lluviosas, para comparar los tipos de agua y las propiedades. Los cationes fueron determinados por espectrometría de masa inductivamente acoplado. El Cl^- , el HCO_3^- y el CO_3^{2-} se determinaron por métodos volumétricos, mientras que el SO_4^{2-} se determinó por método gravimétrico. Todos los lagos son de tipo alcalino y se recargan de los mármoles cársticos. Especialmente en dos de los lados, los manantiales de descarga kárstica se encuentran bajo el nivel del mar con una elevación de -1 m. Debido a esta situación, el agua de mar puede inmiscuirse fácilmente en los lagos y la intrusión de agua de mar es el proceso hidrogeoquímico más importante que controla las aguas costeras de los humedales del río Küçük Menderes. Los niveles de concentración de Cl^- son más bajos en las áreas internas, pero aumentaron a niveles más altos en la zona costera, que es otro indicador importante para la intrusión de agua de mar. Esta situación hace que los iones Na^+ y Cl^- se vuelvan dominantes en el humedal. Por otro lado, Melis et al. (2008) concluyen que en el área de recarga (montañosa), el principal proceso hidrogeoquímico es la meteorización de los diferentes tipos de silicatos.

Espinal et al. (2013) ^[13] evaluaron la calidad del agua para 18 muestras en la Laguna Yuribia de Guanajuato, México en dos épocas de años 2005 y 2009-2010. Para su estudio de la calidad de agua determinaron NO_3^- , NO_2^- , NH_4 , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , P total N total y sólidos suspendidos (SS), así como la demanda bioquímica de oxígeno, dureza, alcalinidad, cloruros y coliformes totales y fecales, donde se cuantificaron de acuerdo con las técnicas del método estándar (APHA 2005). Los resultados revelaron que la laguna presentaba un alto grado de eutrofización, con aportes de materia orgánica y fecal, además se encontraron variaciones temporales en la calidad del agua que manifiestan los efectos de las estaciones de estiaje y de lluvias. Detectaron una sequía extrema en el segundo período de estudio, lo que contribuyó a la concentración de los nutrientes y otros factores como los sólidos suspendidos. También concluyeron que la existencia de poblados litorales representaba un factor determinante en la variación espacial de las características del agua.

4.2. Nacionales

Díaz (2012) ^[14] realizó un estudio de la calidad del agua del humedal costero Laguna de Tacarigua donde determinó los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad, salinidad, temperatura, turbidez y profundidad, así como la determinación de especies químicas y DQO (para algunos casos), así como también un análisis microbiológico. Entre los resultados obtenidos destaca la presencia de tres tipos de aguas; un 69% como aguas cloruradas-sódicas; un 19% cloruradas-sódicas magnésicas y un 12% cloruradas-magnésicas. Donde el 69% de las aguas tipo cloruradas-sódicas son afectadas principalmente por el contacto directo con el agua de mar que a su vez reciben un intercambio con aguas continentales, que aunado a ello aportan una concentración importante no solo de sedimentos, sino también de iones en solución. Por otro lado, también destaca que la presencia de islas manglares permiten la restricción de la circulación libre del agua, lo que conlleva a que las aguas mantengan altas concentraciones de salinidad que influye en las concentraciones de iones en solución. El resto de las aguas sufrieron mayores descargas de aguas dulces con una cantidad apreciable de sedimentos.

González (2013) ^[15] estudió la calidad química y microbiológica del agua de los afluentes que drenan hacia el Parque Nacional Laguna de Tacarigua del estado Miranda, esto según el Decreto 883 (Gaceta oficial 5021, 1995). González (2003) determinó que todas las muestras analizadas se encuentra dentro de los intervalos establecidos en el Decreto 883 (Gaceta oficial 5021, 1995) en cuanto al parámetro del pH, siendo clasificadas como 64% ligeramente acidas, mientras que el 36% restantes eran ligeramente alcalinas. En cuando a los parámetros de conductividad y especies químicas mayoritarias tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- , determinó que solo dos de las once muestras en estudio se encuentran por encima del valor límite establecido por la normativa nacional, siendo fuertemente influenciadas por el efecto de la intrusión marina proveniente de una mezcla de agua de mar con agua dulce, así como aportes de especies iónicas provenientes de aerosoles marinos, procesos de precipitación, evaporación, meteorización y actividades antrópicas. Por otro lado, a través del diagrama de Piper, el autor identificó cinco tipos de aguas, donde el 63%

de la población total son del tipo bicarbonatadas sódicas cálcicas ($\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-HCO}_3^-$), el resto se corresponde con agua del tipo bicarbonatada sódicas magnésicas para el 8%, otro 8% son cloruradas sódicas potásicas, 8% son de tipo clorurada sódicas cálcicas y finalmente el resto son cloruradas sódicas magnésicas. En cuanto a la calidad microbiológica concluyó que seis de las once muestras no son aptas para el consumo humano y solo tres si lo son. Finalmente, de acuerdo al Decreto 883 (Gaceta oficial 5021, 1995) se estableció que el 36% de las muestras resultaron ser aguas de Excelente Calidad o tipo 1, mientras que el 64% restante de las muestras se clasificaron como aguas de calidad aceptable o tipo 4.

Malaver et al (2014) ^[16] estudian los aspectos relacionados con las variaciones espaciales y temporales asociadas a las características fisicoquímicas y microbiológicas que determinan la calidad del agua en la Laguna de Tacarigua, haciendo uso de microorganismos como bioindicadores. Malaver et al. (2014) realizaron 3 campañas de muestreo en las épocas de junio de 2009, abril de 2010 y marzo del 2011, correspondientes a eventos climáticos importantes como el niño, año neutro y la niña respectivamente, captando 16 muestras de agua en cada campaña. La determinación de las características fisicoquímicas del agua incluyó la medición de los parámetros pH, temperatura, salinidad y conductividad, turbidez y profundidad. Estos parámetros fisicoquímicos mostraron cambios significativos atribuibles a intervenciones antrópicas, cambios globales y eventos climáticos que se presentaron en los tres períodos del muestreo causando perturbaciones en la dinámica del ecosistema. Destacando a su vez que las aguas marinas se caracterizan por presentar una cantidad de iones en solución mucho mayor que el agua dulce, por lo que cuando éstas reciben directamente aguas del mar, aunado a su carga sedimentaria, aumentan los iones en solución y por ende se elevan los valores en la salinidad y conductividad. Destacan que las variaciones en el pH dependen de las características locales, en las que intervienen la cantidad de agua de mar, calidad de los escurrimientos, la lluvia, la circulación deficiente de agua, la temperatura, la presencia de detritus orgánico y la actividad metabólica de los microorganismos, por ende, tienen gran influencia sobre la vida acuática y sobre las condiciones de sedimentación. En aguas naturales y

estuarinas el pH presenta grandes fluctuaciones, lo cual depende del origen del ecosistema. Así en sistemas con altas concentraciones de carbonatos y bicarbonatos, el pH tiende a ser elevado, relacionado con el contenido de CO₂ disuelto en el agua, con la temperatura y la salinidad. El intervalo de pH en la mayor parte de los cuerpos de agua dulce no contaminados oscila entre 6,0 y 9,0; mientras que el agua de mar es ligeramente alcalina, con un valor promedio de 8,3, a consecuencia de su relación con la concentración de CO₂ disuelto en el agua, por lo que se entiende que zonas de agua dulce que tengan influencia directa con aguas marinas adquieran ese carácter ligeramente alcalino. Los valores de pH menores a 7 podrían estar relacionados con procesos de descomposición de materia orgánica, en cuyo caso éste conlleva a la liberación de ácidos y a la presencia del CO₂ disuelto en el agua proveniente de la descomposición y/o del aporte atmosférico. Se considera que la tendencia ácida del pH en el bosque de manglar, es atribuible al contenido de ácidos húmicos disueltos en el agua.

Arreaza (2016) ^[35] realizó una evaluación de la calidad de las aguas superficiales del Complejo turístico del Morro de Lecherías en el estado Anzoátegui, captando para ello 19 muestras de agua, a las cuales determinó la concentración de las especies químicas mayoritarias Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ y HCO₃⁻ empleando para ello las técnicas de titulación potenciométrica, espectroscopia de emisión y absorción atómica, fotocolimetría UV-Visible y cromatografía iónica. Según el diagrama de Piper, este autor manifestó que solo existe un solo tipo de agua Na⁺-Cl⁻ y concluyó que según el Decreto 883 (Gaceta oficial N° 5.021, 1995) las muestras analizadas se clasifican como aguas clase 4 o aceptables, cuyo uso se asocia básicamente a la armonía paisajística, al comercio, la navegación y la industria. Arreaza (2016) concluye que los procesos que controlan la composición química de las aguas están relacionadas principalmente a la intrusión marina, además del proceso de dilución producto de la entrada de aguas de lluvia y de aguas servidas. Así como los procesos de meteorización de silicatos y la disolución de minerales como el carbonato de calcio que también opera en las aguas.

Umbria (2016) ^[38] realizó un estudio geoquímico de C, N y P en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de las lagunas de Unare y Piritu en el estado Anzoátegui, captando 31 muestras de sedimentos, donde 13 pertenecen a la Laguna Unare y 18 a la Laguna Piritu. Umbria (2016) concluye que el NT y PT viene dado por fuentes naturales y antrópicas, siendo los valores de Píritu mayores que los de Unare, pudiendo deberse a la mayor influencia antrópica sobre la Laguna de Piritu. Destaca además que la Laguna Píritu se caracteriza por presentar hacia la zona oriental gran cantidad de actividad humana, presentando aguas servidas y escorrentía que caen directamente sobre el cuerpo de agua, sin ser tratadas de manera previa, así como un mayor desarrollo de actividades pesqueras, observa además que las condiciones dentro de ambas lagunas están influenciadas por el aporte marino, así como por el aporte fluvial que presentan dado por el Río Unare, considerando la carga sedimentaria y en solución aportada por ambos factores. Según las relaciones C/N y C/P, la materia orgánica (MO) presente en las lagunas de Unare y Píritu, es producto de diversas fuentes.

Valero (2016) ^[39] realizó un estudio de los metales Cu, Fe, Mn, Ni y Zn en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de las lagunas de Unare y la laguna de Piritu en el estado Anzoátegui, captando 31 muestras, donde 13 pertenecen a la laguna Unare y 18 a la laguna Piritu. Valero (2016) destaca que las condiciones fisicoquímicas pH y conductividad de las lagunas de Unare y Píritu, así como la concentración de los metales pesados, se encuentran dominadas por condiciones naturales tales como la litología de la zona, la entrada de agua marina y la descargas de afluentes fluviales, principalmente el río Unare; y por condiciones antrópicas debido a la entrada de afluentes domésticos e industriales.

5. ZONA DE ESTUDIO

5.1. ZONA DE ESTUDIO

La laguna Píritu se encuentra en el municipio Peñalver del Estado Anzoátegui, ubicada entre el margen oriental del río Unare y las poblaciones de Píritu y Puerto Píritu. En la Figura 5 podemos la ubicación de la laguna.

5.1.1. Información General

La Laguna de Piritu, junto con las de Unare y Tacarigua, forma parte del complejo lagunar localizado en la costa baja y arenosa de la Región Centro-Oriental del país. Está situada a 10°02'43" –10°03'40" Norte, 65°00'40" –65°09'01" Oeste. Presenta una longitud máxima de 16,5km en dirección este-oeste, y una anchura máxima de 5km en dirección norte-sur, cubre una superficie total de 37km² siendo por su extensión catalogada como la tercera laguna litoral del país. [8]

Esta laguna se encuentra separada del Mar Caribe por una barrera arenosa, que tiene una anchura entre 100 y 300 m en cuyo margen interno existen comunidades de manglares que sirven de refugio a especies marinas, aves y aportan materia orgánica al sistema [20]. Al este tiene una boca de aproximadamente 200 m de ancho que la comunica temporalmente con el mar, pero es fácilmente obstruida debido a la alta sedimentación, por lo cual requiere de aplicar dragado, para recuperar la comunicación entre el agua de la laguna y el agua del mar. La profundidad de la laguna es de 0,5 m en época de lluvia, pudiendo en el extremo occidental en época de sequía disminuir hasta volverse casi laminar, producto de una gran sedimentación [10].

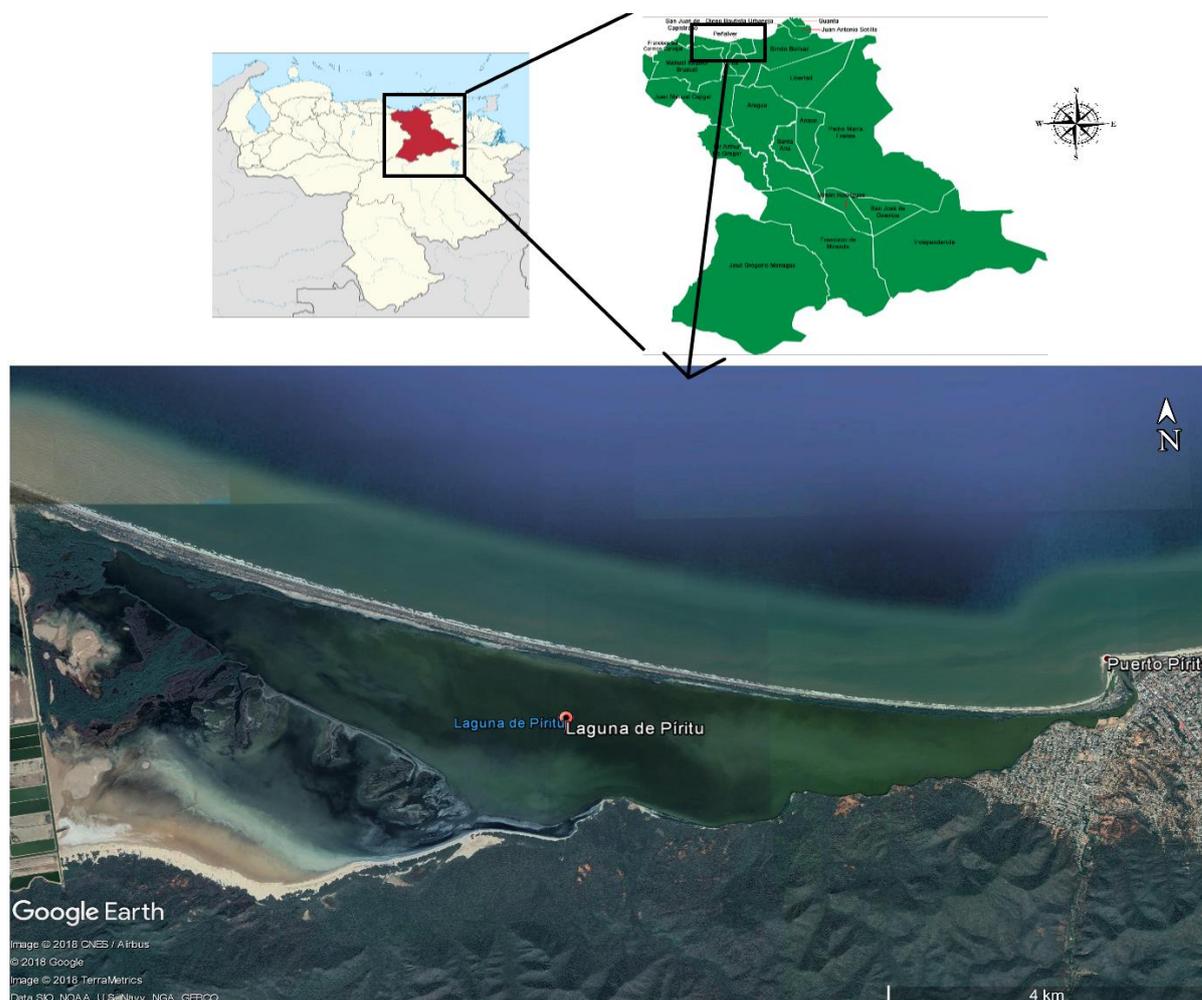


Figura 5. Ubicación de la laguna de Piritu

5.1.2. Clima

En la región predomina el tipo de clima de bosque seco tropical registrándose precipitaciones de 400mm a 500mm, además se observa con referencia a la laguna Unare un periodo definido de lluvia entre los meses agosto-noviembre según reportes de las estaciones climáticas ubicada en Boca de Uchire (serial 1680) y La Cerca (serial 1683). La evaporación anual promedio oscila entre 2000-2800 mm y la temperatura media anual entre 26 y 28°C con una amplitud anual de 2,3 a 2,6°C lo que refleja la relativa uniformidad de la temperatura a través del año. [34]

5.1.3. Hidrografía

La laguna recibe dos aportes de aguas principales; contribución de aguas marinas, a través de la boca ubicada en el extremo oriental de la barra, cerca de la población de

Puerto Piritu, así como de origen continental proveniente del Río Unare, en el extremo occidental, aun cuando este aporte se ha visto limitado debido a la construcción de piscinas para el cultivo de camarón y de un canal de transporte de agua de mar. El reducido intercambio de las aguas de la laguna con el mar y el escaso aporte fluvial, hacen que el agua permanezca por largo tiempo sin reposición [20]

5.1.4. Población

El municipio Peñalver está formado por tres centros poblados: Puerto Piritu, San Miguel y Sucre, donde en total cuenta con una población de 20.686 para el año 2015. [37]

El incremento poblacional en los alrededores; la introducción de nuevos compuestos químicos más persistentes y contaminantes; actividades agrícolas y al aporte de aguas servidas, hace que la calidad ambiental del ecosistema se vea alterada. [20]

6. METODOLOGIA

La metodología experimental que se llevó a cabo para desarrollar esta investigación comprendió esencialmente tres etapas, a saber: pre-campo, campo y post-campo o laboratorio. La metodología aplicada de estudio se presenta en la figura 6.

La primera etapa de pre-campo, la cual abarcó la evaluación inicial de la zona de estudio y la preparación de material (figura 7); la segunda, fue la etapa de campo que consistió en la recolección de muestras de aguas en la zona, simultáneamente la medición “in situ” de ciertos parámetros fisicoquímicos (figura 8). La tercera etapa corresponde a post-campo o laboratorio que comprendió la determinación de la concentración de especies catiónicas y aniónicas, así como la alcalinidad, sólidos suspendidos (SS) y sólidos disueltos totales (SDT) (figura 10). Finalmente se llevó a cabo el proceso de ordenamiento y tratamiento de datos.

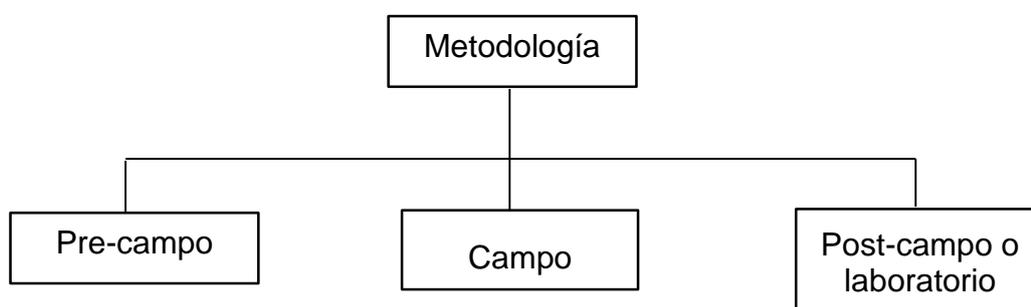


Figura 6. Metodología de estudio.

6.1. Etapa de pre-campo

Esta etapa consistió en la recolección de información sobre el área de estudio, incluyendo mapas, revistas, artículos, entre otros, que permitieron conocer las distintas características y aspectos que actúan sobre la zona de estudio. De acuerdo a ello, se propuso un muestreo del tipo sistemático, constituido por un mallado con el fin de cubrir el mayor área posible y realizar la interpolación de datos químicos. Finalmente, se realizó el acondicionamiento del material para recolectar las muestras, el cual consistió en envases de polietileno de 1000 mL los cuales se lavaron

únicamente con abundante agua destilada y desionizada. También se incluye la calibración de una sonda multi-paramétrica usada para las mediciones de los diferentes parámetros físico-químicos.

En la figura 7 se muestra un esquema que resume esta etapa.

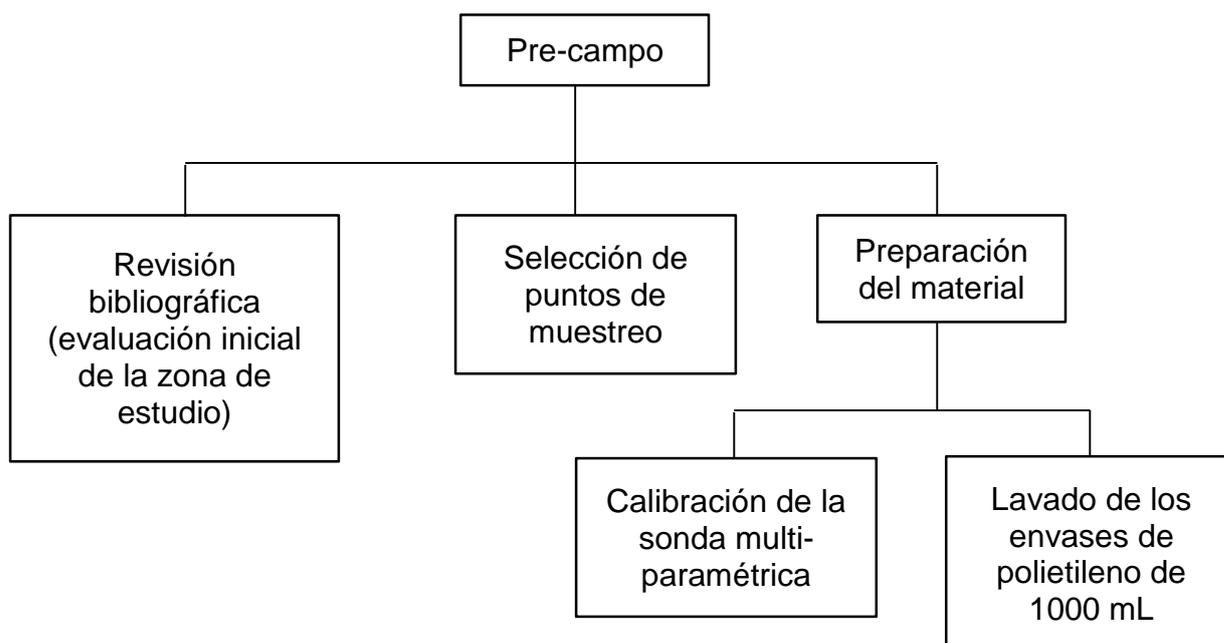


Figura 7. Etapa Pre-campo

6.2. Etapa de campo

La etapa de campo consistió en la captación de las muestras de agua en 15 puntos ubicados en la laguna Piritu, realizándose en una sola compañía de muestreo el 27 de junio de 2016 (figura 8). Esta etapa comenzó con el traslado a la zona de estudio, donde se realizó la recolección en los envases de polietileno de 1000 mL. En principio se procedió a curar los envases con el agua a muestrear y se tomó las muestras de forma manual a una profundidad de 15 cm aproximadamente de la superficie, luego se realizó la medición “in situ” de los parámetros pH y conductividad mediante la sonda multi-paramétrica calibrada, marca Thermo Scientific Orion 5 Star, mientras que simultáneamente se tomaron de las coordenadas geográficas de cada punto

muestreo, mediante un GPS; para finalmente preservar las muestras a una temperatura de 5°C aproximadamente.

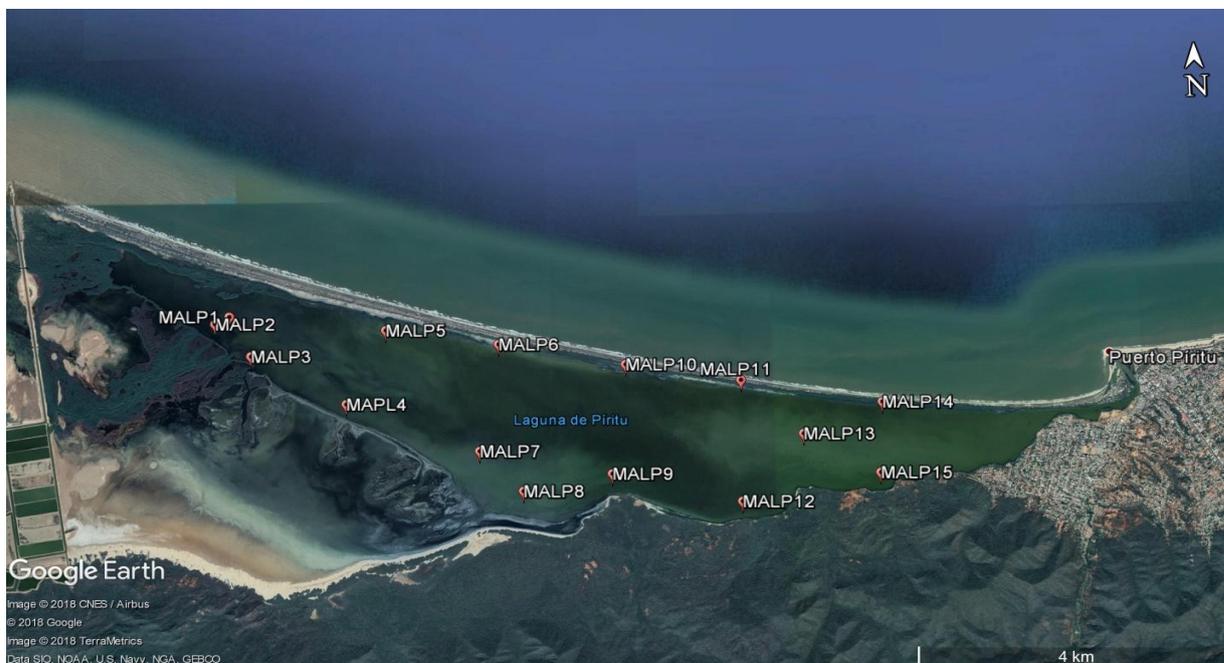


Figura 8. Punto de muestreo en la laguna Piritu

En la figura 9 se resume el esquema de trabajo que se desarrolló en la etapa de campo, donde se recolectaron las muestras a ser estudiadas.

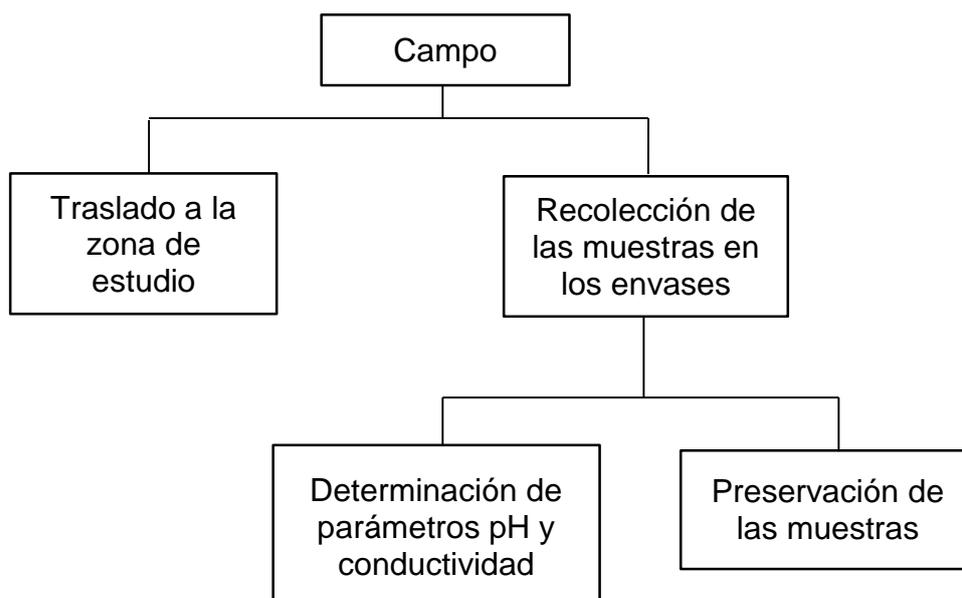


Figura 9. Esquema de trabajo seguido durante la etapa de campo

6.3. Etapa de laboratorio

Esta etapa llevó a cabo en el laboratorio de Hidrogeoquímica del instituto de Ciencias de la Tierra perteneciente a la facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. Durante esta fase se efectuó el análisis de las quince (15) muestras recolectadas, que involucró la determinación cuantitativa de cada una de las especies químicas, atendiendo a las metodologías desarrolladas y recomendadas en la literatura que seguidamente serán descritas.

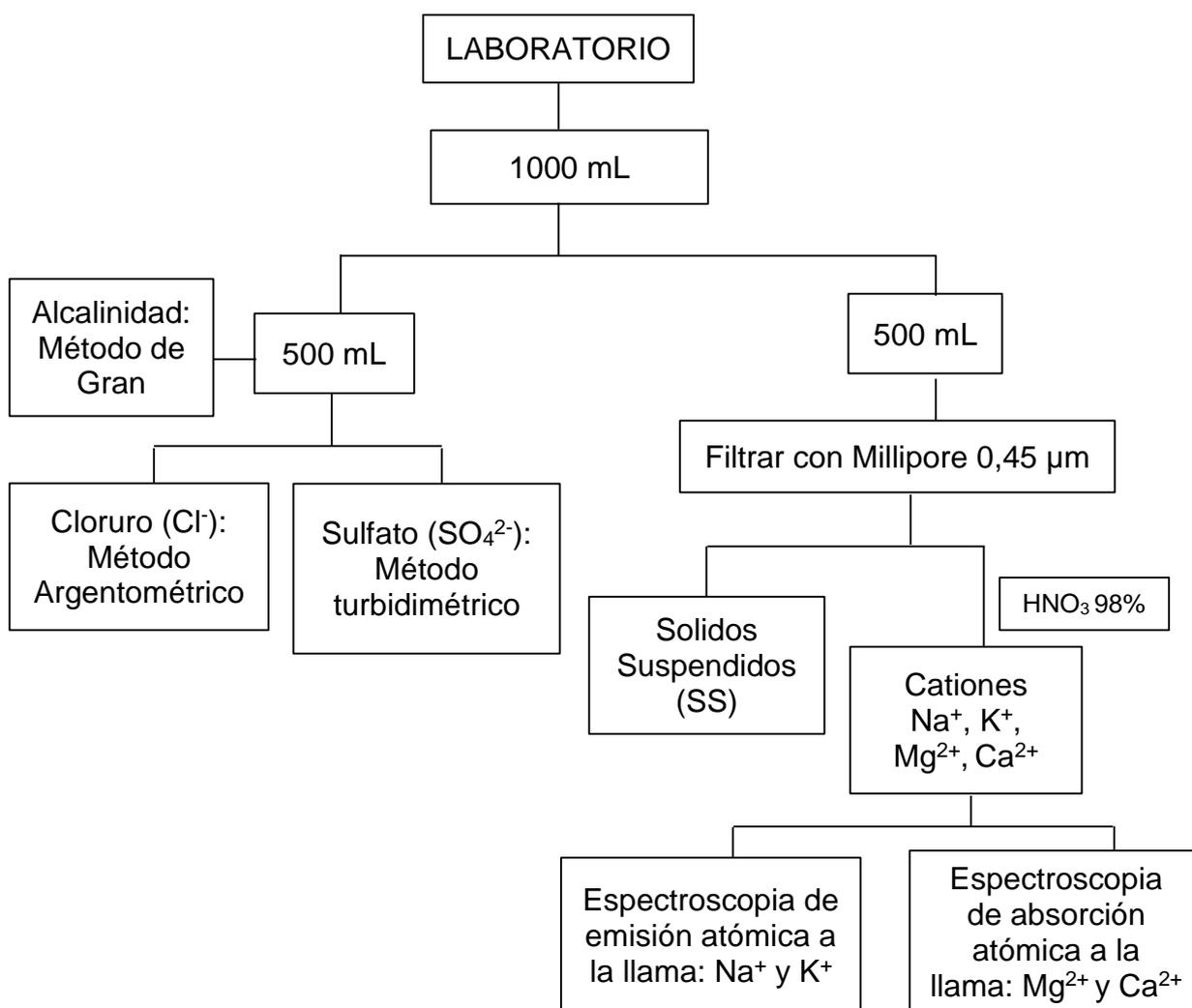


Figura 10. Etapa de laboratorio

En ese sentido las muestras almacenadas en las botellas de polietileno de 1000 mL, fueron divididas en dos alícuotas de 500 mL cada una. Una primera alícuota fue utilizada para la determinación de la alcalinidad y de los aniones Cl^- y SO_4^{2-} , mientras que la otra alícuota de 500 mL fue filtrada a través de una membrana de $0,45 \mu\text{m}$ a fines de obtener los sedimentos suspendidos (SS) retenidos en papel de filtro y los sólidos disueltos donde posteriormente se determinaron los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . La figura 10 muestra la metodología realizada en la etapa de post-campo o laboratorio.

6.3.1. Determinación de la alcalinidad

La primera determinación que se llevó a cabo fue la alcalinidad, debido a que en la literatura se recomienda efectuar esta determinación hasta un máximo de 15 días después de haber sido captadas las muestras de agua. Para ello, dichas muestras se mantuvieron refrigeradas a una temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta iniciar el análisis, esto con la finalidad de evitar la pérdida o ganancia de dióxido de carbono (CO_2).

Esta determinación se realizó aplicando el método de Gran el cual consiste en realizar una titulación potenciométrica de 25 mL de la muestra de agua con ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,0205 \text{ M}$, el cual fue estandarizado previamente con carbonato de sodio (Na_2CO_3) con la simultanea medida de los cambios de pH a medida que la solución titulante se fue añadiendo (Apéndice B).

Una vez efectuada la titulación, al conocer el valor del volumen final, se calcularon los valores de alcalinidad en cada una de las muestras. El resultado obtenido se reportó como concentración de la especie bicarbonato, es decir, mg/L de HCO_3^- (tabla 2-A, Apéndice A). La titulación se realizó por duplicado para cada una de las muestras. En el apéndice B se encuentra en detalle el procedimiento aplicado así como la fórmula empleada para calcular esta especie.

Para desarrollar este método se utilizó una pipeta de $25 \pm 0,05$ mL tipo A y un pHmetro portátil marca Orión modelo 5, previamente calibrado con soluciones amortiguadoras de pH 4, 7 y 10.

6.3.2. Determinación de sólidos suspendidos (SS)

Para la cuantificación de sólidos suspendidos presentes en las aguas estudiadas, se utilizó un equipo de filtración al vacío compuesto por un envase con su portafiltros, una bomba de vacío y una membrana Millipore de $0,45 \mu\text{m}$ previamente pesada; esto con el objetivo de separar la fracción de los sólidos suspendidos de las muestras de agua.

Una vez que la muestra fue filtrada, se procedió a colocar la membrana en un desecador durante 48 horas para proceder a determinar la concentración de los sólidos en suspensión de cada una de las muestras mediante la diferencia del peso de la membrana antes y después de la filtración en un volumen conocido de muestra (Apéndice B).

Posteriormente, la muestra de agua filtrada se preservó en un envase limpio previamente curado con la muestra filtrada y se añadieron 2 mL de ácido nítrico bidestilado (HNO_3), con la finalidad de mantener el pH <2 y así minimizar los procesos de adsorción de los iones en las paredes del recipiente. Con estas muestras de agua se procedió a determinar las especies químicas catiónicas.

6.3.3. Determinación de las especies químicas

La determinación de las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} se realizó a través de la técnica espectroscopia de emisión y absorción atómica a la llama. En el caso de la especie aniónica Cl^- se determinó mediante el método argentométrico, mientras que el SO_4^{2-} mediante el método turbidimétrico.

6.3.3.1. Determinación de los cationes Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} .

Las especies catiónicas Na^+ y K^+ , se determinaron por medio de la técnica analítica espectroscopia de emisión atómica en llama, mientras que para la determinación de

Mg²⁺ y Ca²⁺ se empleó la técnica de espectroscopia de absorción atómica en llama, mediante el método de curva de calibración. Para ello, se utilizó un equipo Perkin Elmer modelo AAnalyst200. Las concentraciones obtenidas se expone en el apéndice A y la curva de calibración usada se muestra en el apéndice B.

6.3.4. Determinación de aniones Cl⁻ y SO₄²⁻.

En el caso de la determinación de aniones, se utilizó el método argentométrico para el caso del Cl⁻ que consiste en una titulación acido-base con nitrato de plata (AgNO₃) utilizando el cromato de potasio (K₂CrO₄) como indicador del punto final de la titulación de cloruros según el método de titulación 4500-Cl--B (APHA, 2005), mientras que para el SO₄²⁻ se aplicó el método de turbidimétrico utilizando un espectrofotómetro de absorción molecular y a través del método de curva de calibración.

Las concentraciones obtenidas para estas especies químicas están reportadas en la tabla 2-A del apéndice A. Por otro lado, la curva de calibración para el SO₄²⁻ se muestra en el apéndice B.

7. PRESENTACIÓN Y DISCUSION DE RESULTADOS

En esta sección son presentados y discutidos los resultados obtenidos a través de las actividades realizadas durante la salida de campo y la etapa de laboratorio. Este análisis implicó realizar una caracterización hidrogeoquímica mediante la medición de parámetros fisicoquímicos pH y conductividad, así como la composición de las muestras a través de las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- y Cl^- y la composición de sólidos suspendidos (SS) y sólidos disueltos totales (SDT).

En primer lugar se procede a validar los resultados para verificar la confiabilidad de los mismos. Posteriormente los resultados obtenidos son presentados la descripción y análisis de los parámetros fisicoquímicos medidos en campo y de las concentraciones de las especies químicas de interés determinados durante la etapa de laboratorio haciendo uso de cajas gráficas y mapas de distribución espacial. La clasificación de las aguas se realizó a través del diagrama de Piper y finalmente, la evaluación de la calidad de las aguas con el fin de establecer sus posibles usos, se realizó atendiendo a la normativa para la clasificación y control de la calidad de cuerpos de agua contenida en el Decreto N° 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995).

7.1. Presentación de los resultados

Los resultados experimentales tal como la concentración de los iones, SS y SDT que serán discutidos a continuación se presentan en la tabla A-2 del Apéndice A, así como la conductividad y pH medidos “in situ” se reflejan en la tabla A-1 del apéndice A.

7.2. Precisión de los análisis y Límite de detección

En la tabla 4 son presentados los parámetros estadísticos obtenidos a partir de la determinación de las especies químicas. Estos datos permiten conocer la precisión de los métodos analíticos empleados, aportando confiabilidad a las técnicas empleadas para la toma de medidas en campo y los datos químicos obtenidos.

7.3. Validación de resultados

El proceso de validación de los resultados se desarrolló aplicando tres técnicas a saber: el balance iónico, la relación de aniones entre cationes y la comparación de la conductividad ideal determinada para cada muestra con respecto a la conductividad medida en campo. Esta validación se realiza con el objetivo de certificar las concentraciones de las especies determinadas en cada una de las muestras captadas, tras ser analizadas en el laboratorio y de esta manera poder abordar la interpretación, considerando los resultados.

7.3.1. Balance iónico

Una de las herramientas para diagnosticar la validez de los resultados en los análisis químicos de las muestras de aguas captadas, es el error porcentual del balance iónico. Esta técnica se fundamenta en la neutralidad eléctrica de las muestras, la cual se determina midiendo la diferencia total de aniones y cationes expresados en miliequivalentes por litro (meq/L). Un valor de porcentaje iónico por debajo del 10% refleja que los resultados son confiables desde el punto de vista geoquímico. ^[15]

En este caso, la ecuación que permite apreciar el cálculo de balance iónico, así como los resultados de las muestras analizadas, se encuentran en el apéndice C

A continuación en la figura 11 se muestra el balance iónico obtenido para las muestras de estudio

En la figura 11 se aprecia la distribución del error porcentual del balanceo iónico para cada una de las muestras de agua captadas en la zona de estudio. Considerando las muestras que se encuentran en los extremos del límite establecido, se tiene que las mismas corresponden a las muestras MALP15 cuyo valor fue de -6% BI y en el otro extremo, sin sobrepasar del límite establecido esta MALP7 con un valor de 1%.

En general, se puede observar que el balance iónico calculado para cada una de las muestras de agua captadas en los diferentes sectores de la Laguna de Piritu fue menor al 10% lo que permite indicar que los resultados obtenidos pueden considerarse confiables desde el punto de vista geoquímico.

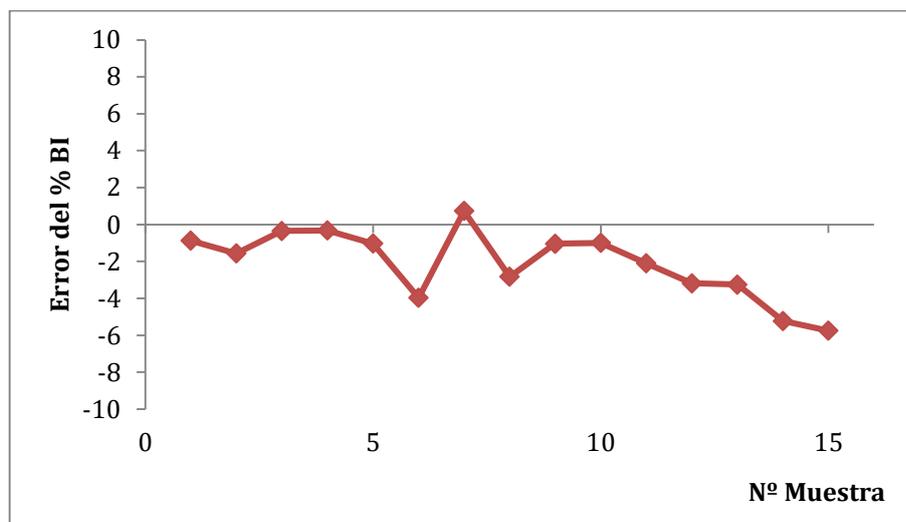


Figura 11. Error porcentual del Balance Iónico

7.3.2. Relación de aniones/cationes

Para continuar con la validación de resultados se procedió a construir una curva que relaciona la concentración de aniones en función de la concentración de cationes, ambas expresadas en miliequivalentes por litro (meq/L) (figura 12).

Esta herramienta indica que al obtener una pendiente y un r con valores cercanos o iguales a uno (1), la correlación entre las especies químicas es aceptable; mientras que, si el R^2 de la curva es ~ 1 , la dispersión de los datos es baja. ^[15]

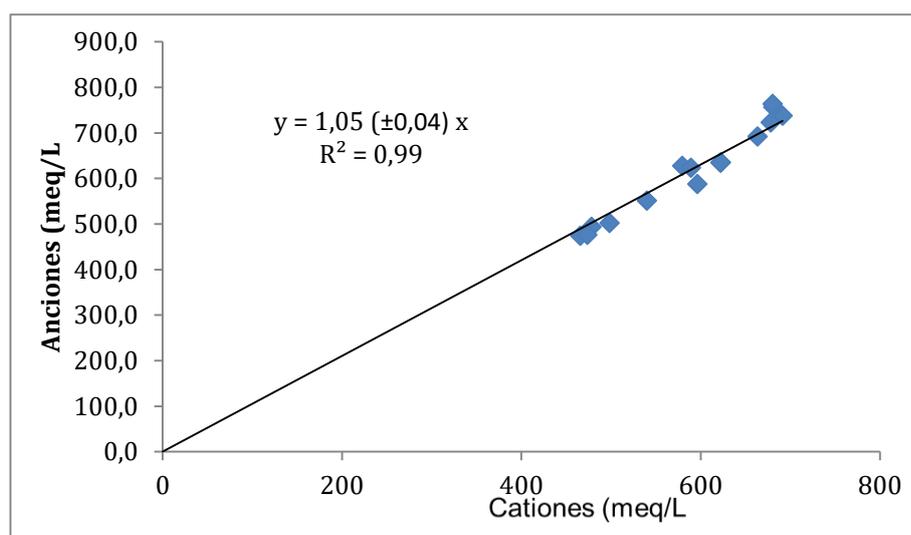


Figura 12. Relación de aniones / cationes

Nótese que la figura 12 se puede conocer que la relación de aniones frente cationes esta descrita por la ecuación $Y = 1,05 (\pm 0,04) X$ en este caso la pendiente está ligeramente por encima de uno y el coeficiente R^2 es muy cercano a uno, esto indica que la tendencia general de la concentración de aniones es aproximadamente 5% mayor a la concentración de cationes. La correlación es altamente positiva y directa entre aniones y cationes. Por tanto, se evidencia que existe una excelente relación lineal entre los aniones y los cationes debido a su pendiente cercana a 1.

7.3.3. Relación de la conductividad ideal y la conductividad medida

La conductividad eléctrica se emplea comúnmente para indicar la concentración total de especies iónicas en solución. En líneas generales, este parámetro presenta dependencia directa con la temperatura de la masa de agua, la carga iónica y la concentración de las especies iónicas. La conductividad ideal de una solución acuosa a 25 °C, se considera como la resultante de las contribuciones aditivas de los componentes iónicos y de las conductividades equivalentes iónicas. ^[15]

En esta oportunidad, la relación de conductividad ideal frente a la conductividad medida en campo, se empleó para sustentar finalmente el criterio de validez de los resultados obtenidos en las muestras analizadas. Es de esperarse que la conductividad ideal calculada a 25°C, basada en los datos de las especies químicas mayoritarias, sea similar a la conductividad medida en campo. ^[41]

En la figura 13 se muestra la relación de la conductividad ideal entre la conductividad de campo para las 15 muestras de aguas captadas en la laguna Piritu. En el apéndice C son presentadas las ecuaciones y tablas con los valores de conductividad ideal obtenidos.

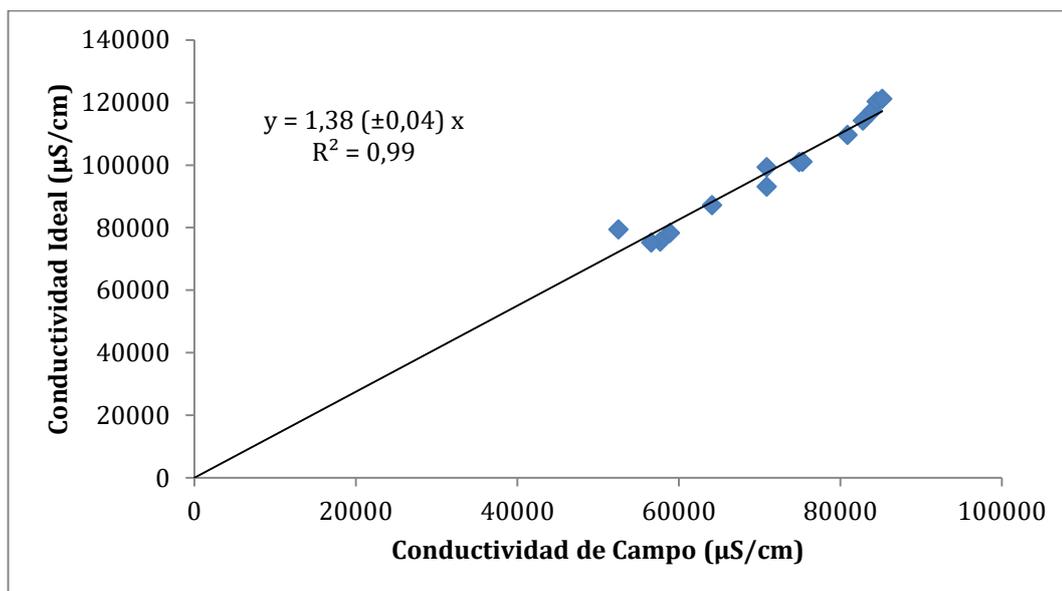


Figura 13. Relación de la conductividad ideal / la conductividad medida

Omitiendo el valor para la muestra MALP8, cuyo valor de conductividad de campo fue 1256 $\mu\text{S/cm}$ mientras que el valor calculado fue de 98940,71 $\mu\text{S/cm}$, observando que parece ser un valor anómalo debido a algún error al momento de la medida ya que no sigue ninguna tendencia con respecto al resto de los datos medidos en el sector donde se captó esta muestra de agua. Obsérvese que en la figura 13 de muestra la relación entre las conductividades las cuales se encuentra descrita por la ecuación $Y=1,38 (\pm 0,04) X$ y un coeficiente $R^2 = 0,99$. En este sentido, se observa que la conductividad ideal resulta mayor a la conductividad de campo en aproximadamente un 38%, esto es debido a la alta salinidad y/o fuerza iónica muy grande al punto de causar una saturación en el electrodo, obteniendo valores por debajo de lo esperado con respecto a la conductividad teórica. También se asume que en estas muestras influyen factores externos como cambios de temperatura o la velocidad de respuesta del electrodo en la sonda empleada. El valor de R^2 nos indica una baja dispersión y un buen nivel de confianza en los resultados.

En líneas generales, mediante la validación de los datos por las tres herramientas empleadas es posible concluir que los resultados son precisos, de calidad y por consiguiente de total confiabilidad.

7.4. Hidrogeoquímica de las aguas

En esta sección se realiza la caracterización hidrogeoquímica de las aguas superficiales captadas en la laguna Piritu, para ello se tomará en cuenta el análisis estadístico no paramétrico pues los datos geoquímicos rara vez siguen una distribución normal ^[15]. Dicha caracterización se suele hacer con la finalidad de describir la población de los datos, visualizando la tendencia central para obtener una descripción general del sistema en cuanto a la variabilidad de las especies químicas y de los parámetros fisicoquímicos estudiados. En ese sentido, se emplearon las cajas gráficas como una herramienta que facilita la representación y comparación de los datos obtenidos, utilizando como tendencia central el valor de la mediana y no el promedio, debido a la posible asimetría que puedan presentar los resultados. ^[42] Así mismo, en la caracterización hidrogeoquímica se empleó el diagrama de Piper observando la distribución de las especies en el espacio con el propósito de establecer el o los tipos de aguas presentes en la zona de interés; finalmente, se clasifica las aguas en función de su calidad química según el Decreto Presidencial N° 883 (Gaceta Oficial N° 5021, 1995).

7.4.1. Clasificación de las aguas

En esta sección se presenta el diagrama el Piper el cual permite interpretar y clasificar aguas a partir de los análisis químicos basados en la concentración que presentan las especies químicas mayoritarias. El mismo se obtiene mediante el programa RockWorks 16. En la figura 14 se presenta el diagrama de Piper obtenido para las 15 muestras de agua de aguas captadas.

Se puede observar en dicha figura un solo tipo de agua asociada a la zona de estudio, siendo esta del tipo $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$, la cual está íntimamente asociada a la invasión del agua de mar hacia la Laguna Piritu por la boca que la conecta con el mar ubicada al oriente de la misma, lo que estaría incrementando la concentración de ciertas especies iónicas, como el Na^+ y el Cl^- , las cuales son las especies que predominan en el agua de mar.

En aguas superficiales se puede medir un conjunto de parámetros fisicoquímicos entre los que destacan el pH y conductividad que pueden variar en el espacio de medida y el tiempo como consecuencia de variaciones en la composición química del agua o debido a factores externos.

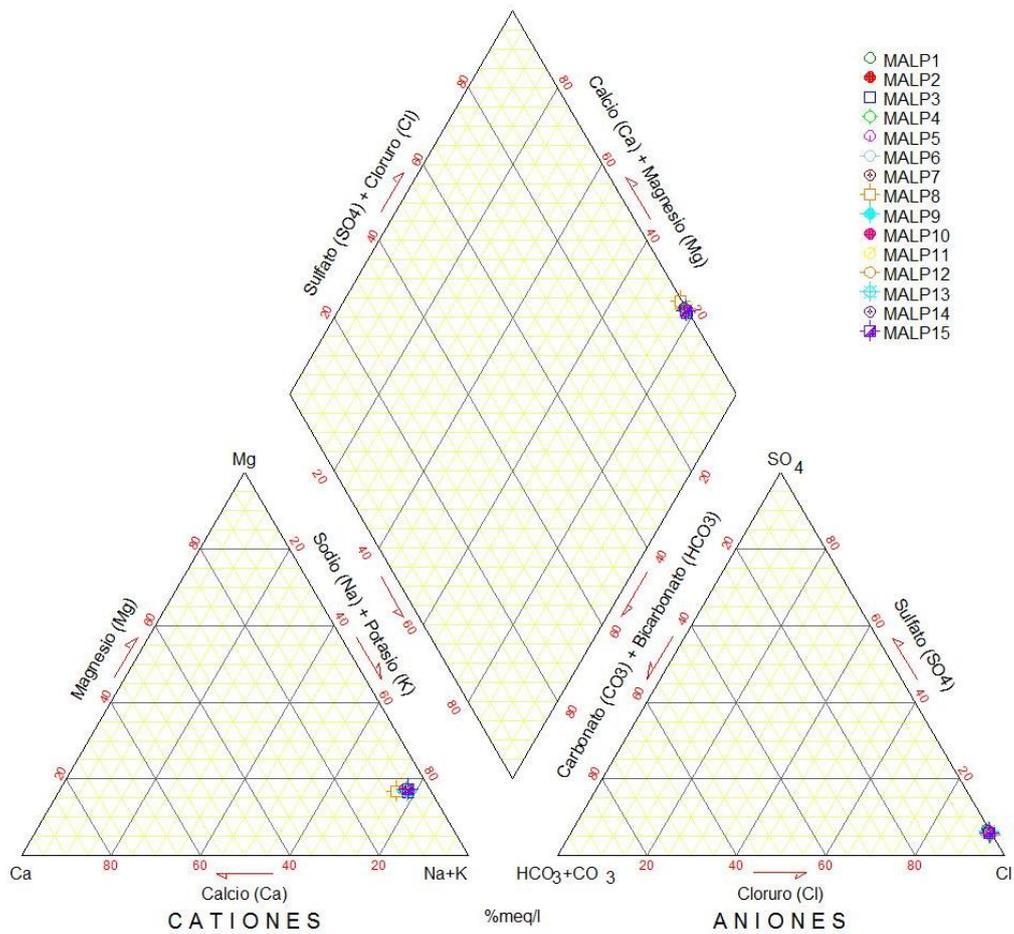


Figura 14. Diagrama de Piper de la laguna Piritu

7.4.2. Variación de los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad

7.4.2.1. pH

En la figura 15 se muestra la caja gráfica para el pH, mientras que la figura 16 presenta la tendencia espacial de este parámetro medido “in situ” durante la recolección de muestras. De acuerdo a la caja gráfica construida para los valores de pH se puede observar el valor de la mediana es 8,9 con valores extremos de 8,6 – 9,2 unidades. En este sentido, Yanes (1997) ^[44] establece la presencia de varios tipos de aguas basándose en distintos niveles de pH, como: ligeramente ácidas (6,4 – 7,1), ligeramente alcalinas (7,1–7,6), alcalinas (7,6-8,2) y muy alcalinas (8,2–10,9). Según esta clasificación, se puede establecer que el 100% de las muestras de aguas son catalogadas del tipo “muy alcalinas”.

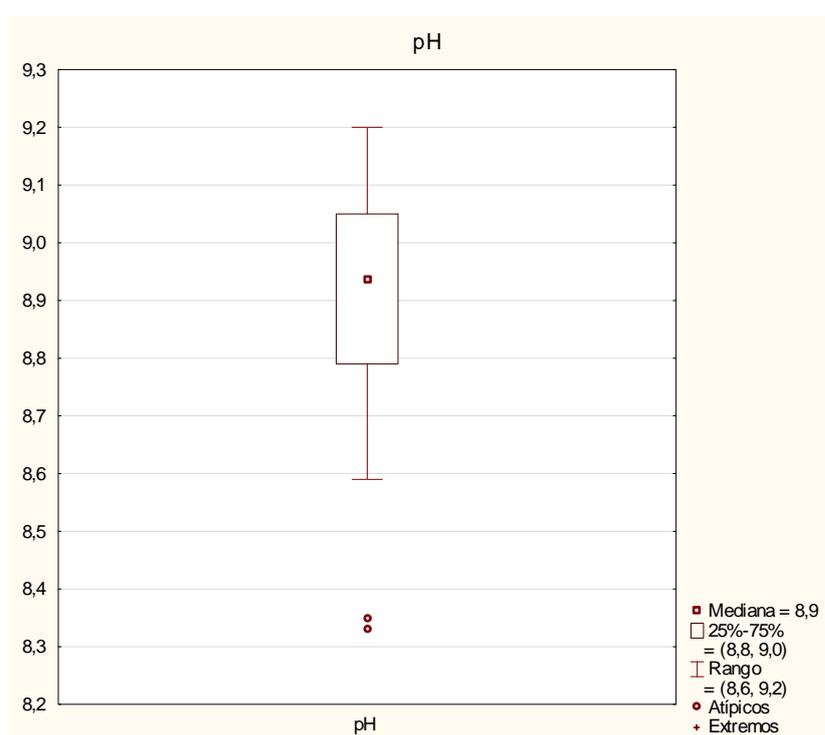


Figura 15. Caja gráfica de pH

Malaver (2014) ^[16] establece que las variaciones en el pH dependen de las características locales en las que intervienen la cantidad de agua de mar, calidad de los escurrimientos, la lluvia, la circulación deficiente de agua, la temperatura, la

presencia de detritus orgánico y la actividad metabólica de los microorganismos, por ende, dichas variaciones tienen gran influencia sobre la vida acuática y sobre las condiciones de sedimentación. En aguas naturales y estuarinas el pH presenta grandes fluctuaciones, lo cual depende del origen del ecosistema. Así el pH tiende a ser elevado en sistemas con altas concentraciones de carbonatos y bicarbonatos, relacionado con el contenido de CO_2 disuelto en el agua, con la temperatura y la salinidad. [16] El intervalo de pH en la mayor parte de los cuerpos de agua dulce no contaminados oscila entre 6,0 y 9,0; mientras que el agua de mar es ligeramente alcalina, con un valor promedio de 8,3, a consecuencia de su relación con la concentración de CO_2 disuelto en el agua, por lo que se entiende que zonas de agua dulce que tengan influencia directa con aguas marinas adquieran ese carácter ligeramente alcalino. [16]



Figura 16. pH medidos

7.4.2.2. Conductividad eléctrica

En cuanto a la conductividad, la caja gráfica para este parámetro se muestra en la figura 17, donde se observa una mediana de 70900 $\mu\text{S/cm}$, cuyos intervalos mínimo y máximo oscila entre 52500 $\mu\text{S/cm}$ y 85200 $\mu\text{S/cm}$. Nótese además, un valor atípico correspondiente a la muestra de agua MALP8 cuya conductividad corresponde a 1256 $\mu\text{S/cm}$ lo cual puede deberse a un error al momento de medida o aunque menos probable, por su ubicación, a un proceso de dilución debido a su cercanía en la desembocadura del río Unare.

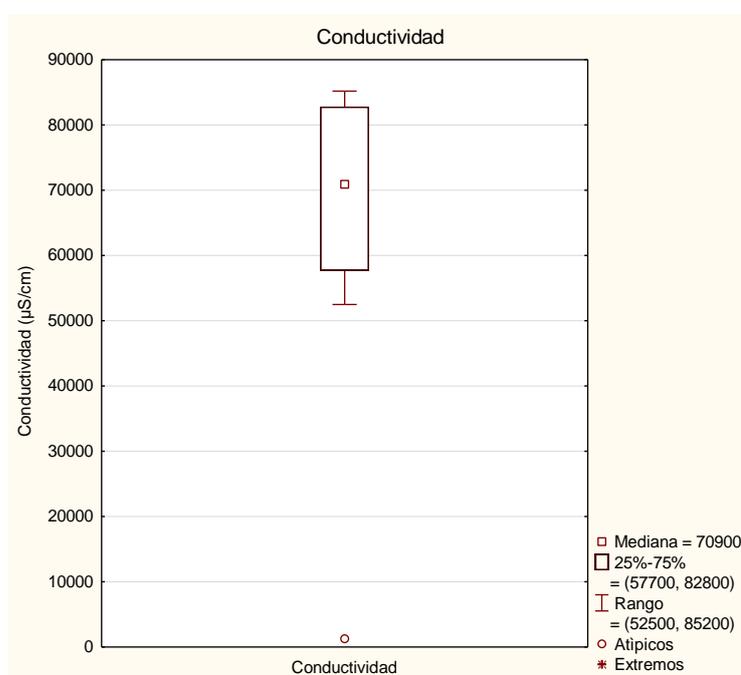


Figura 17. Caja gráfica para la conductividad

Mientras que en la figura 18 se muestra especialmente la distribución de las conductividades de campo medidas en la laguna. Obsérvese la existencia de una tendencia en las muestras, las que están más cerca de la costa y en dirección a la zona este, donde se ubica la boca que conecta la laguna con el mar, la conductividad es mayor; mientras que hacia el oeste, hay una entrada de agua del río Unare, lo que predomina un efecto de dilución haciendo menor la conductividad de campo medida.



Figura 18. Distribución de la conductividad de campo

7.4.3. Especies químicas catiónicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}

7.4.3.1. Sodio (Na^+)

Para el Na^+ , según la caja gráfica (figura 19) se observa un intervalo de concentración que va de 8465 – 12575 mg/L en las 15 muestras de agua analizadas, con una mediana de 10875 mg/L. De acuerdo a Custodio y Llamas (1976) [22] las aguas con concentraciones alrededor de 10000 mg/L para esta especie química, corresponden a aguas de tipo marina.

Una fuente importante de Na^+ la constituyen los aportes de agua marina, tanto por intrusión marina, como por infiltración desde la superficie [6]. De acuerdo al intervalo expuesto en la caja gráfica para el Na^+ , los valores 8465 y 12575 mg/L corresponden a MALP 1 y MALP13 respectivamente. Tal como se observa en la figura 20, las muestras con mayores concentraciones corresponden a las que están hacia el este de la laguna, cercanas a la boca que conecta la laguna con el mar.

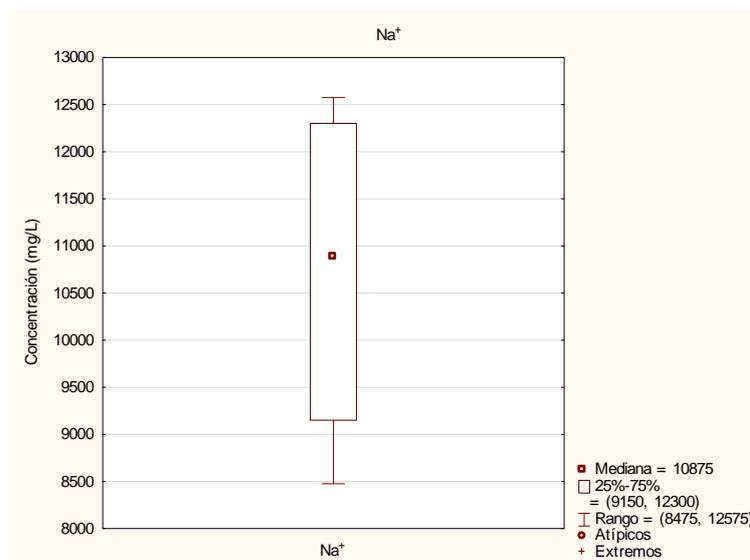


Figura 19. Caja gráfica para el sodio

No se descarta que haya un que pueden estar asociado a procesos de meteorización de silicatos, contaminación por actividades antrópicas a través del vertido de detergentes con importante contenido de sales sódicas y potásicas, intercambio iónico y el posible aporte atmosférico [35], sin embargo, resulta ser muy insignificante respecto al aporte por el agua de mar. En la figura 20 se visualiza la distribución espacial de la concentración de Na⁺ en cada punto donde se recolecto la muestra, siguiendo el mismo comportamiento que la conductividad.

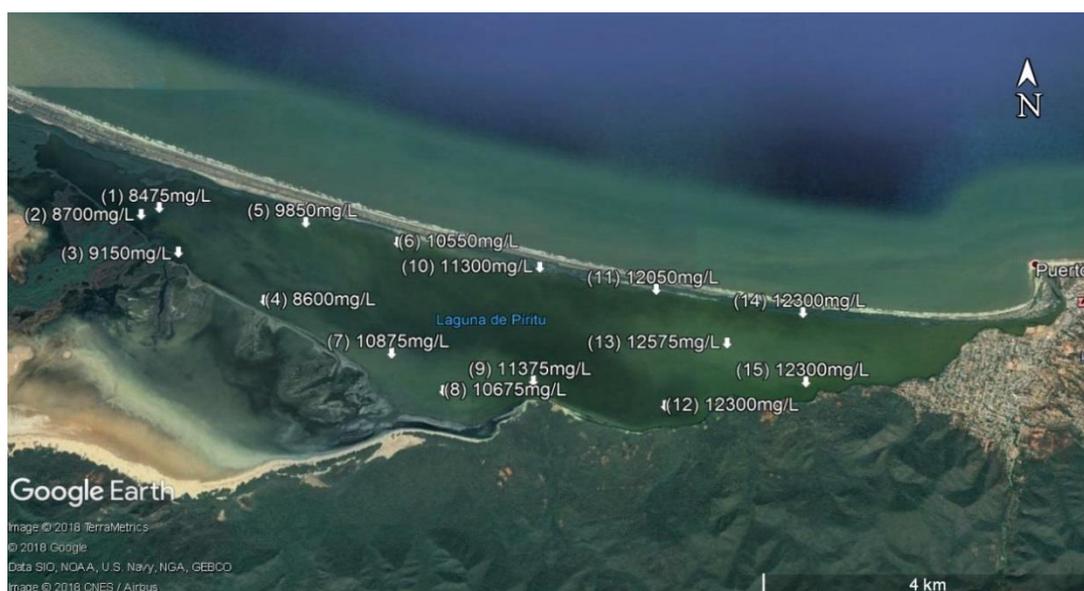


Figura 20. Distribución de Na⁺ en cada punto de muestreo

7.4.3.2. Potasio (K⁺)

Para el potasio, según la caja gráfica (figura 21) la mediana tiene un valor de 502 mg/L, con un intervalo que va desde 386 – 626 mg/L. De acuerdo a estos valores, Custodio y Llamas (1976) señalan que aguas con concentraciones de alrededor de 400 mg/L para esta especie química, corresponden a aguas de tipo marina.

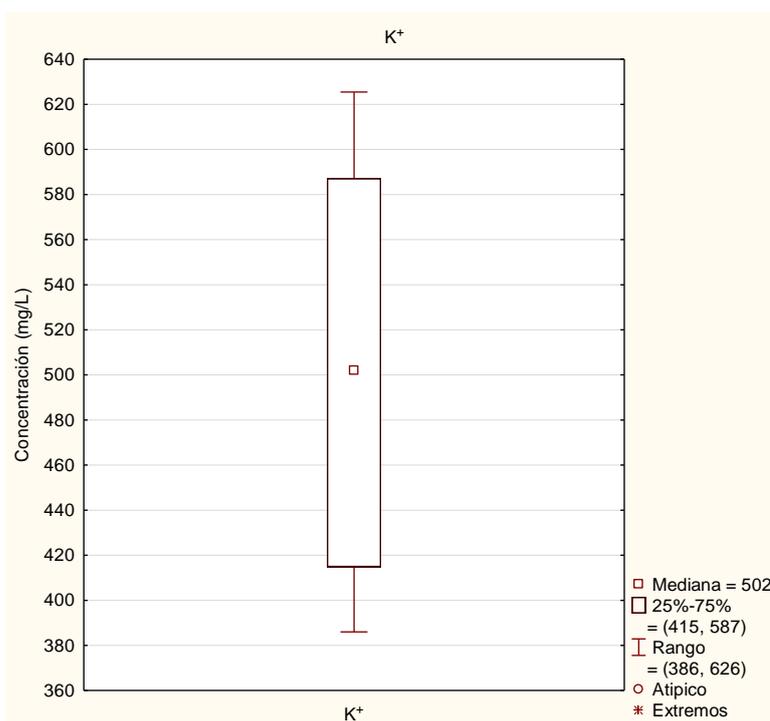


Figura 21. Caja gráfica de potasio

El K⁺ al igual que el Na⁺ puede deberse a la intrusión de agua de mar en la laguna, ya que los valores siguen una tendencia más o menos similar, siendo el valor menor 386 mg/L para MALP1 y el mayor 626 mg/L para MALP 13.

Se asocia la concentración de K⁺ al aporte de agua de mar que contribuye con la salinidad en la laguna, sin embargo, no se descarta que el aporte de este elemento también podría estar asociado a los residuos sólidos urbanos y la contaminación por vertidos de aguas residuales.

En la figura 22 se presenta la distribución especial de potasio en cada punto de muestreo, nótese que sigue el mismo patrón que Na⁺, confirmando lo antes señalado

para la conductividad en cuanto al aumento de concentración de iones y fuerza iónica a medida que está más cerca de la entrada de agua de mar. Vale señalar que en la muestra MALP8 existe una concentración mayor respecto a MAPL7 Y MALP9, esto se atribuye por su ubicación en una ensenada, donde se interrumpe en poca o gran medida el flujo de agua siendo el proceso de evaporación el principal responsable de la concentración de K^+ en dicho punto.

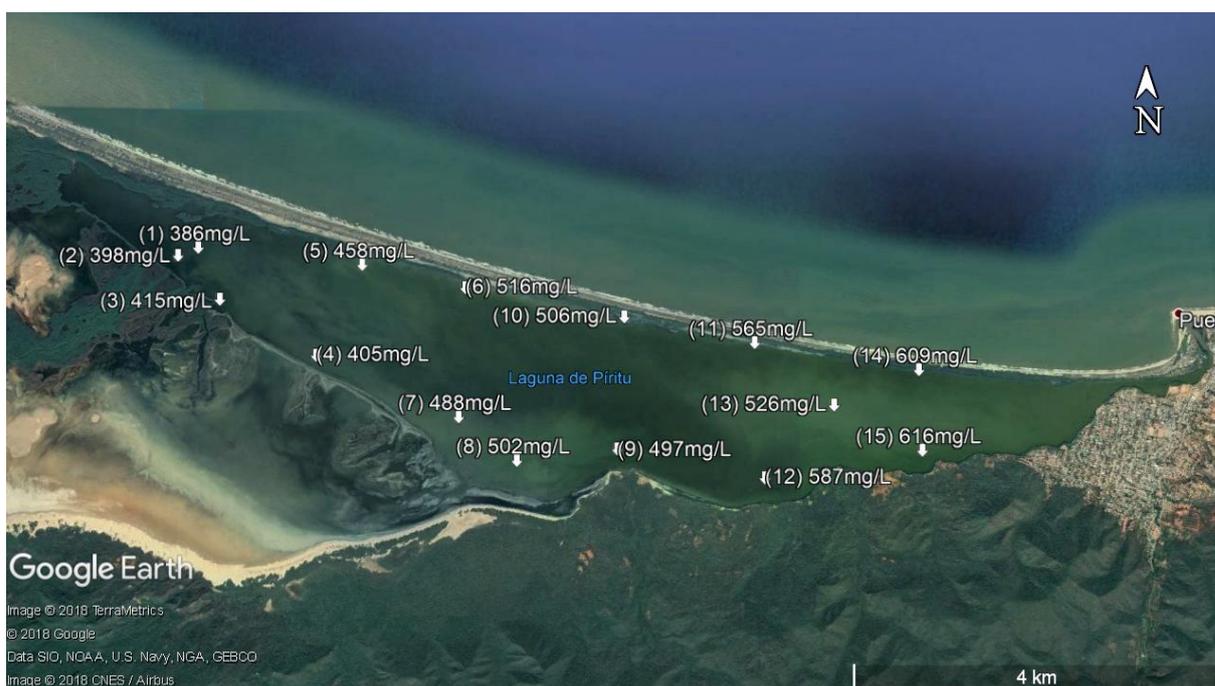


Figura 22. Distribución de K^+ en cada punto de muestreo

7.4.3.3. Calcio (Ca^{2+})

Se muestra la caja gráfica para el calcio en la figura 23; mientras que la figura 24 muestra la gráfica de distribución especial obtenida para este catión de acuerdo a cada punto de muestreo. En el caso del calcio, según la caja gráfica arrojo un valor de mediana de 670 mg/L con un intervalo que va de 522 – 952 mg/L. Custodio y Llamas (1976) señalan que aguas con concentraciones de alrededor de 400 mg/L para esta especie química, corresponden a aguas de tipo marina; sin embargo, se puede observar que los valores de concentración están por encima de ese valor.

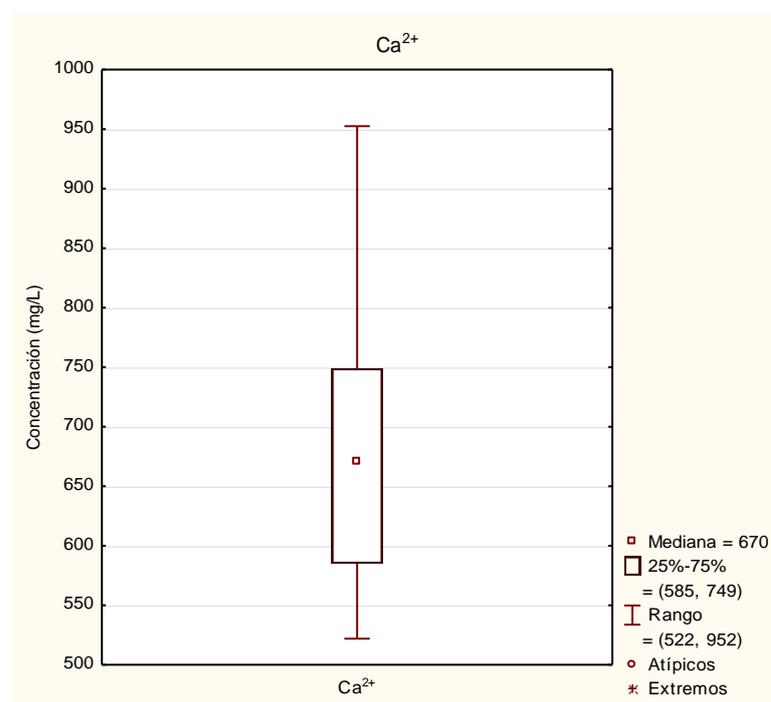


Figura 23. Caja gráfica para el calcio

En ese sentido, la presencia de calcio en las muestras de aguas estudiadas puede estar asociada no solo con los aportes de agua de mar; sino además, se pueden considerar otros factores para la contribución de Ca^{2+} entre las que destacan la disolución de rocas carbonáticas [35]. Entre la litología carbonática presente en la zona destaca Fm. Caratas con Miembro Tinajitas, Fm. Quebradon, Fm. Carapita y Fm. Peñas blancas [45] la cual puede estar siendo introducida por acción de los afluentes que drenan al río Unare.

Valero (2016) [39] destaca que la composición granulométrica viene dada principalmente por la fracción limo-arcilla con porcentaje de 91,05% para la laguna de Píritu presentando dicha fracción un 12% de minerales de tipo arcilla, asociados a algunos como la caolinita y esmectita.

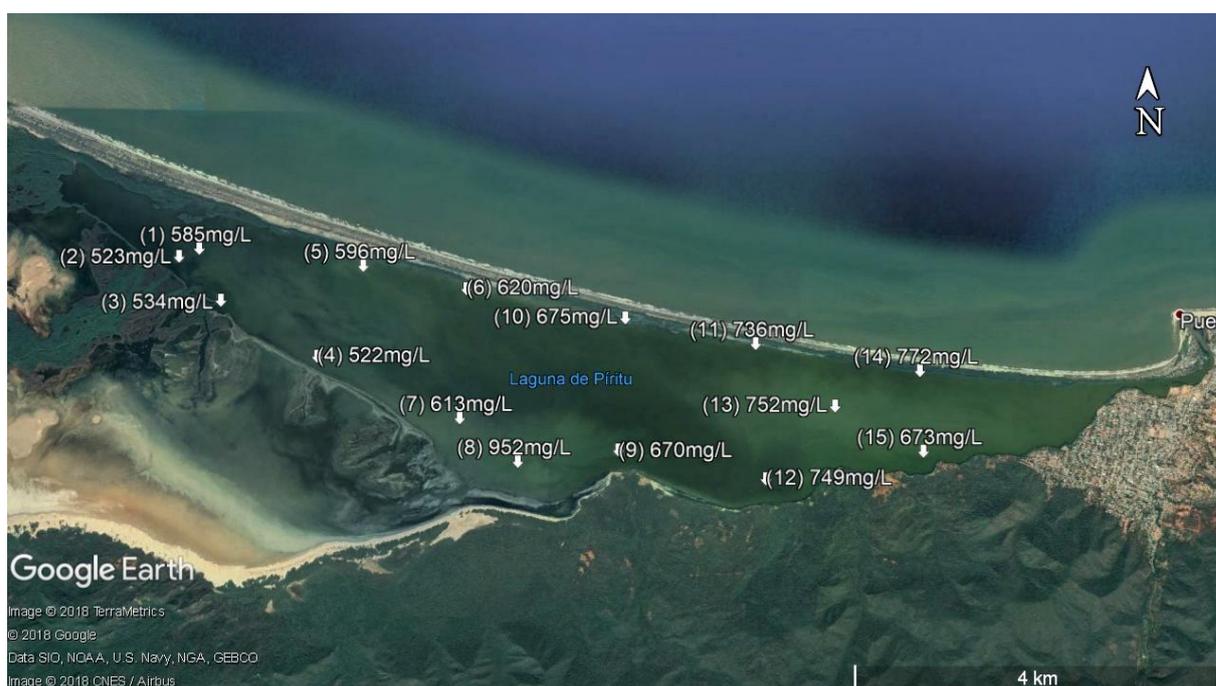


Figura 24. Distribución de calcio en cada punto de muestreo

7.4.3.4. Magnesio (Mg^{2+})

En el caso del magnesio, la caja gráfica obtenida para este catión se muestra en la figura 25, mientras que en la figura 26 se aprecia la distribución espacial de los valores en cada punto de muestreo.

Según la caja gráfica para el magnesio (figura 25) se tiene un valor de mediana de 1297 mg/L y un intervalo que va de 1010 a 1512 mg/L. Custodio y Llamas (1976) señalan que aguas con concentraciones de alrededor de 1200 mg/L para esta especie química, corresponden a aguas de tipo marina.

Al igual que los casos anteriores, el proceso que controla la presencia de magnesio en la zona de estudio podría estar asociado al efecto de mezcla del agua de mar con las aguas superficiales captadas y al efecto de dilución por la entrada del agua dulce proveniente del río Unare. Esto se ve reflejado que en la figura 26, donde a medida que acerca hacia el este de la laguna, aumenta su concentración por la cercanía a la boca que la conecta con el mar.

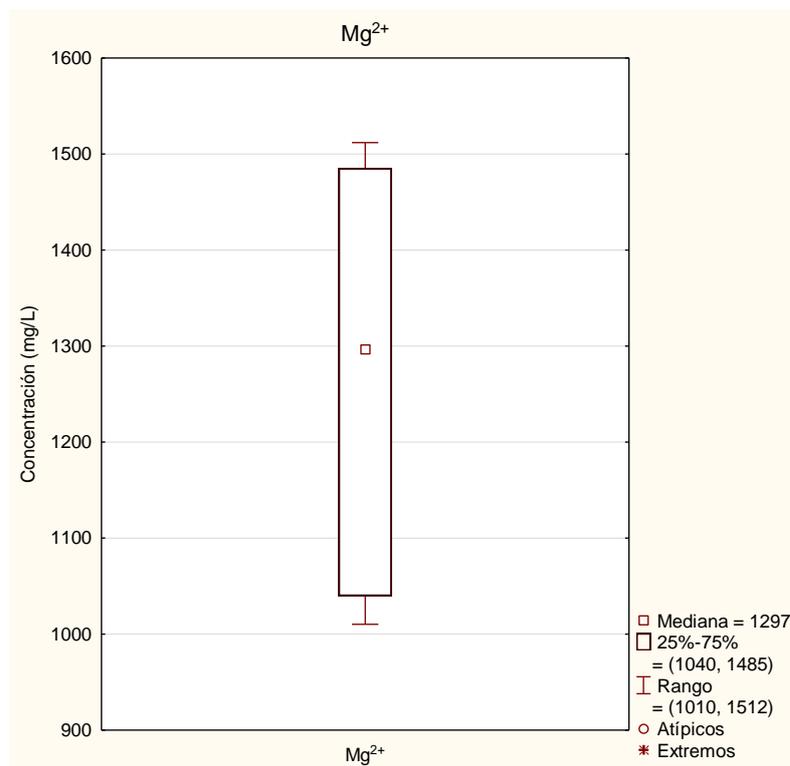


Figura 25. Caja gráfica para el magnesio

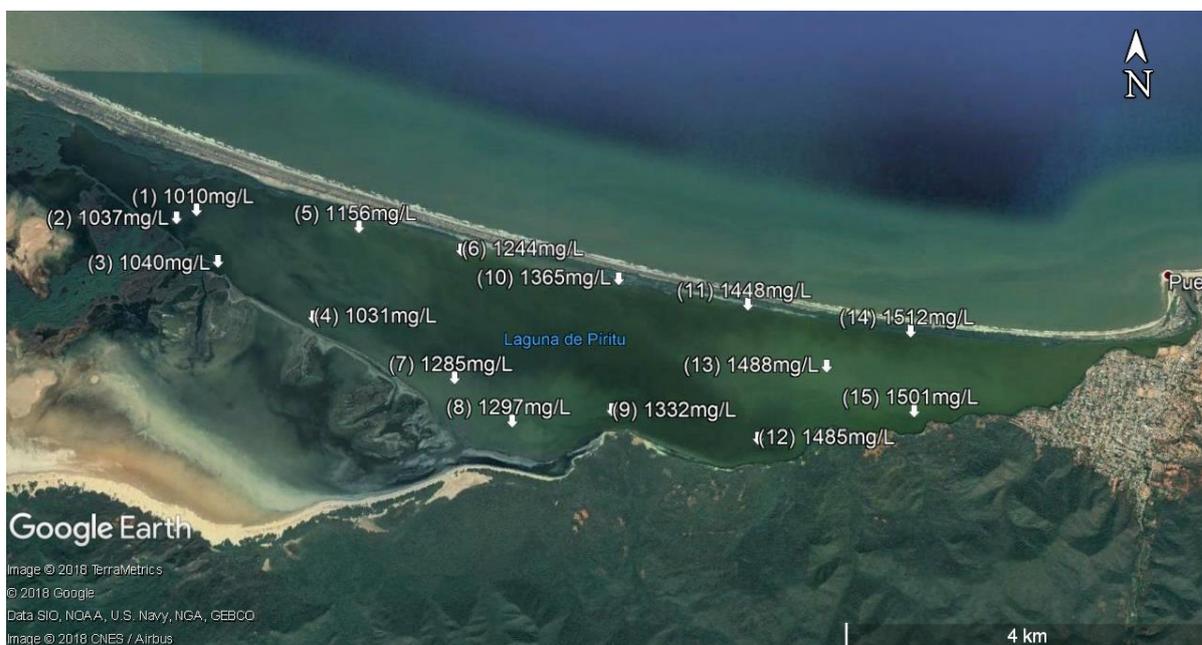


Figura 26. Distribución de magnesio en la laguna Píritu

7.4.4. Especies químicas aniónica HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-}

En esta sección se presentan las concentraciones de los aniones obtenidos experimentalmente, observando su caja gráfica y su distribución espacial en la laguna

7.4.4.1. Bicarbonato (HCO_3^-)

La caja gráfica para el bicarbonato (figura 27) permite obtener una mediana que tiene un valor de 198 mg/L y el intervalo obtenido para las muestras es de 158 – 268 mg/L. Por su parte Custodio y Llamas (1996) indican que la concentración promedio de esta especie química en el agua de mar está por los 100 mg/L; sin embargo, se puede que los valores de concentración se encuentran por encima del reportado.

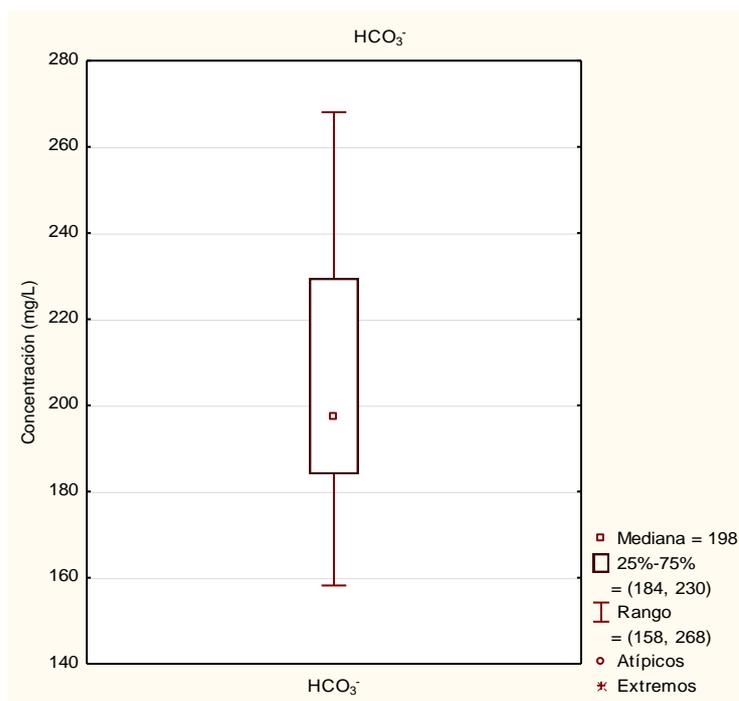


Figura 27. Caja gráfica para el bicarbonato

Custodio y Llamas (1976) ^[22] plantean diversos orígenes para el ion HCO_3^- , entre los que destacan la disolución de CO_2 atmosférico o del suelo, disolución de calizas e hidrólisis de silicatos catalizadas por el CO_2 atmosférico; no obstante, es posible que todos los procesos estén actuando al mismo tiempo. Mientras que de acuerdo a la figura 28 que permite visualizar la distribución espacial de la concentración, se puede

observar que los mayores valores hacia el oeste de la laguna son posiblemente atribuibles a la entrada de agua dulce, pero también hacia el lado este, siendo hay un aumento de la concentración, por ende, no se descarta la influencia de la actividad antrópica.

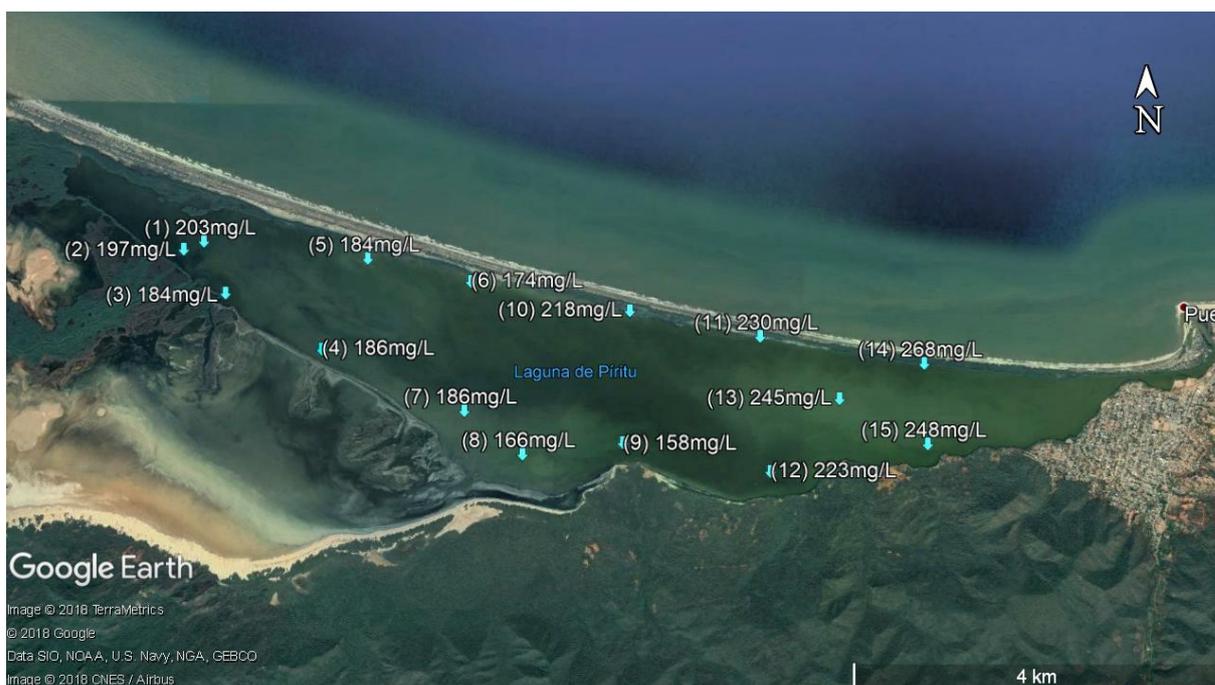


Figura 28. Distribución de HCO_3^- en cada punto de muestreo

7.4.4.2. Cloruro (Cl^-)

La caja construida para el Cl^- se muestra en la figura 29; mientras que en la figura 30 se presentan los valores espacialmente distribuidos de acuerdo a cada punto donde se tomó la muestra.

Las concentraciones de Cl^- (figura 29) indican un intervalo de concentración de 15204 a 24777 mg/L, cuya mediana es de 20460 mg/L. Custodio y Llamas (1996) [22] establecen que el agua de mar tiene una concentración alrededor de los 21000 mg/L, lo que permite asumir que el principal proceso asociado a esta concentración corresponde a la intrusión marina como se ve reflejado en el mapa de distribución

espacial, donde los mayores valores están ubicados hacia el este de la laguna, donde está la boca que la conecta con el mar; mientras que hacia el oeste disminuye la concentración debido al proceso de dilución por la entrada de agua dulce proveniente del río Unare.

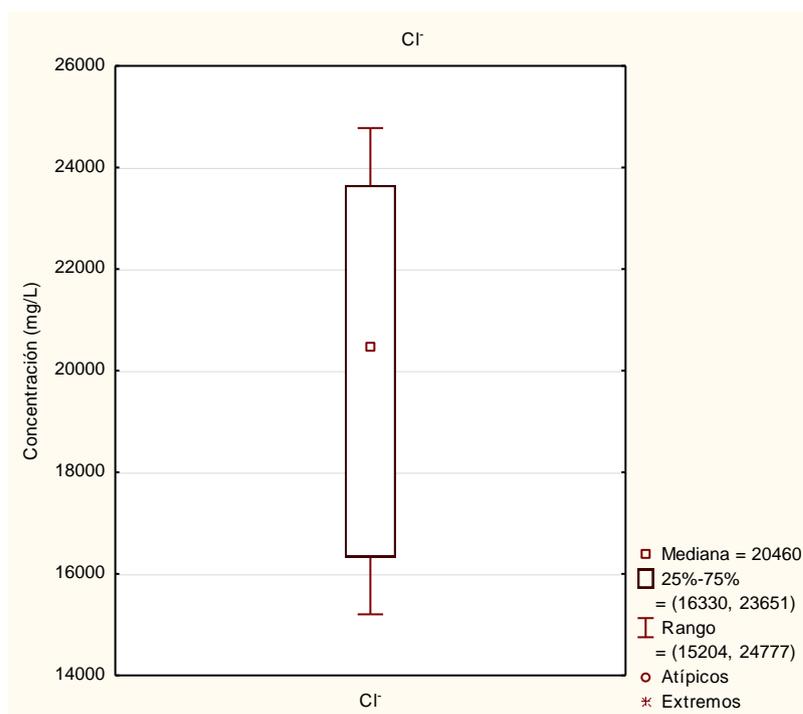


Figura 29. Caja gráfica para el cloruro

Por su parte, Custodio y Llamas (1976) ^[22] indican que el Cl^- también podría estar asociado a actividades antrópicas a través de la descarga de vertidos industriales y domésticos que puedan aportar altas concentraciones de esta especie, un ejemplo sería el vertido de detergentes y cloro (NaClO). Asimismo, el factor climático también podría estar influyendo, a través del proceso de evaporación, que permite la precipitación de sales y que posteriormente son disueltas aumentando la concentración de esta especie química. ^[35]



Figura 30. Distribución de la Cl⁻ en cada punto de muestreo.

7.4.4.3. Sulfato (SO₄²⁻)

En la figura 31 se muestra la caja gráfica con los valores de las concentraciones de sulfato; mientras que en la figura 32 se presentan los valores espacialmente distribuidos en atención a la toma de la muestra.

Por su parte la caja gráfica obtenida para el SO₄²⁻ (figura 31) muestra una mediana de 2381 mg/L, con un intervalo de 1656 a 3091 mg/L.

Al igual que en los casos anteriores, el proceso de intrusión marina está ejerciendo control sobre la concentración de SO₄²⁻ en la zona de estudio, ya que el valor correspondiente al agua de mar es de 3000 mg/L [22]. Por otra parte, la concentración de SO₄²⁻, asimismo, las actividades urbanas, agrícolas e industriales pueden aportar cantidades importantes de SO₄²⁻ [35].

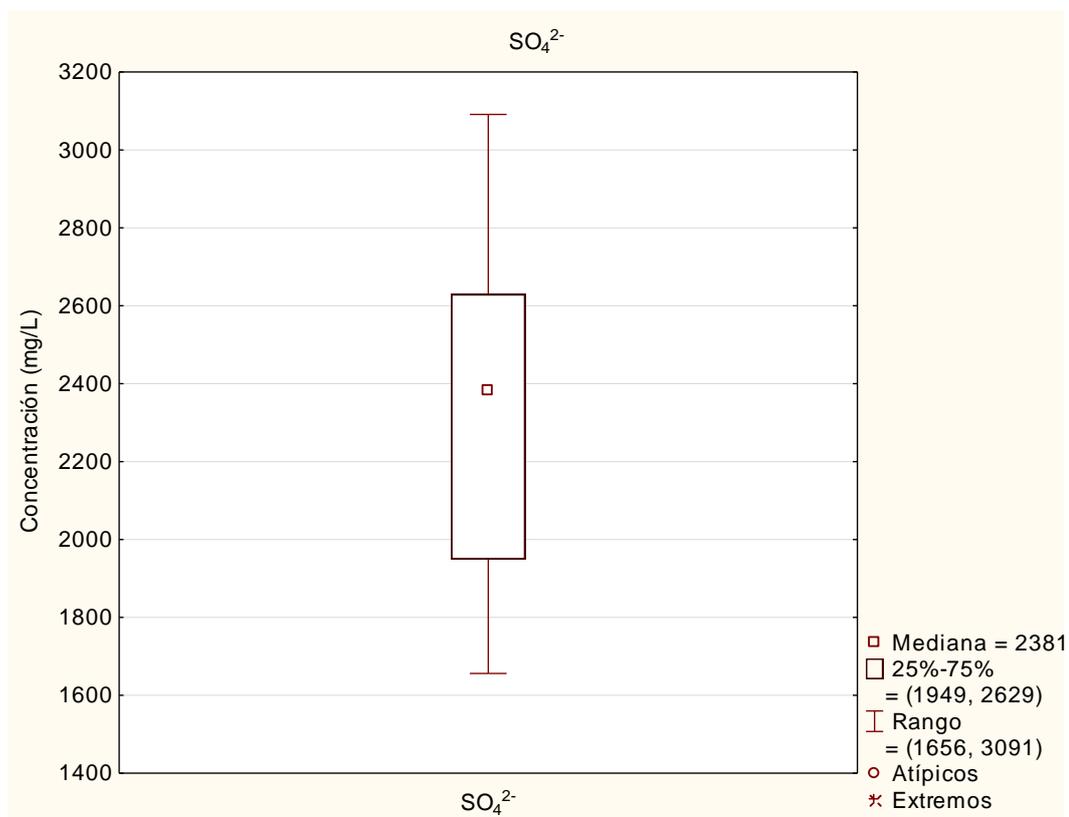


Figura 31. Caja gráfica para el sulfato

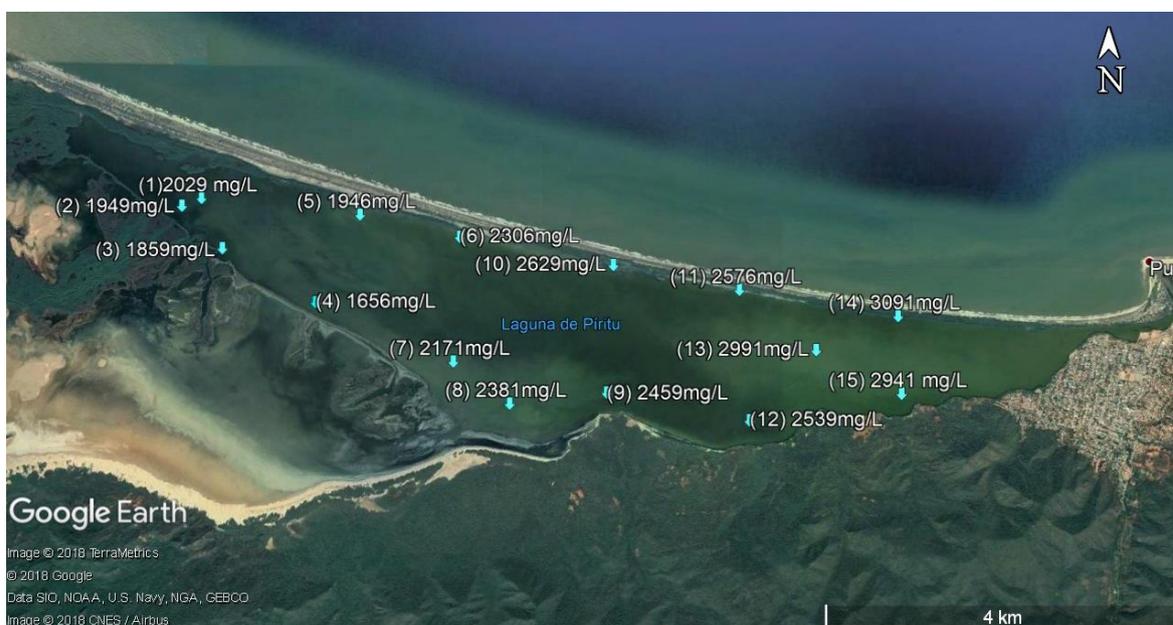


Figura 32. Concentración de sulfato en cada punto de muestreo.

7.4.5. Sólidos Suspendidos (SS)

En las figuras 33 se puede apreciar la caja gráfica para el caso de los sólidos suspendidos; mientras que en la figura 34 la distribución especial de la concentración de este parámetro en cada punto de muestreo.

De acuerdo a la caja gráfica para los sólidos suspendidos, se observa un valor de mediana de 85 mg/L con un intervalo que va de 67 mg/L hasta 103 mg/L; asimismo, se observan dos valores atípicos de 181 mg/L y 142 mg/L correspondientes a las muestras MALP10 y MALP1 respectivamente.

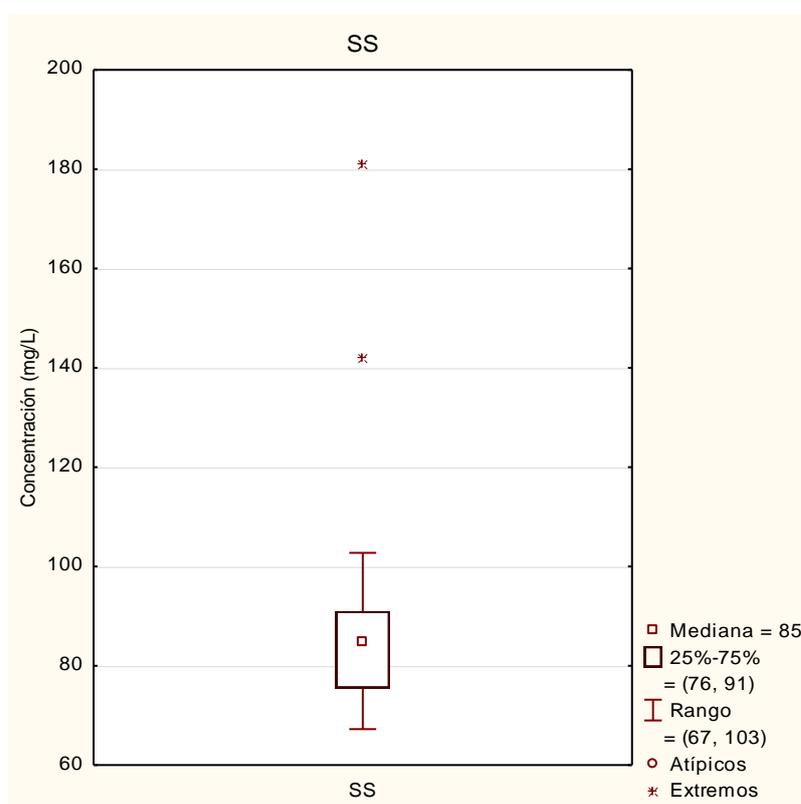


Figura 33. Caja gráfica para los sólidos suspendidos

El aporte de carga sedimentaria a la laguna Piritu proviene en su mayoría del río Unare, así como de su barrera arenosa. Cabe destacar que la toma de muestras se realizó durante la época de sequía donde predominaba el proceso de evaporación. En ese sentido, se puede esperar que una de las causas del aumento en la concentración de sólidos suspendidos sea consecuencia de actividades antrópicas en la zona, tales

como industrias camaroneras que operan en la zona y/o obstrucción de la boca que conecta la laguna con el mar, evitando que haya un flujo de las aguas. Por otro lado, también se debe a minerales provenientes de la descomposición de materia orgánica y por la presencia de algunos metales en el agua. [15]



Figura 34. Concentración de SS en cada punto de muestreo.

7.4.6. Sólidos Disueltos Totales (SDT)

Por su parte para el caso de los sólidos disueltos totales, se presentan en la figura 35 y 36 respectivamente la caja gráfica y el mapa de distribución especial construidas para los sólidos disueltos totales (SDT). En ese sentido, la caja gráfica permite observar la concentración de SDT varían desde 97334 a 153670 mg/L con una mediana de 126720 mg/L. Espacialmente (figura 36) se observa que los menores valores de concentración, se ubica hacia el oeste de la laguna, específicamente en el sector donde desemboca el río Unare, lo que podría estar asociado a un proceso de dilución de las aguas en la laguna por la entrada de agua dulce, proveniente del citado río; mientras que los mayores valores se encuentran hacia el este, debido a la entrada

directa del agua de mar a través de la boca. Importante destacar que el máximo valor de concentración observado en la región sur central de la laguna, en un área donde el agua parece estar restringida, por el proceso de evaporación podría incidir en la elevada concentración relativa.

El incremento de sólidos disueltos totales (SDT), frecuentemente está relacionado con los procesos de evaporación los cuales aumentan la salinidad por el incremento del ion Na^+ y Cl^- [35]. Asimismo, hay que destacar el tiempo de residencia de las aguas y no se descarta la posibilidad que la variación de los valores de sólidos disueltos totales (SDT) sea consecuencia, por una parte, de las actividades antrópicas desarrolladas en el área; específicamente relacionados con las camaroneras presentes en el área de estudio.

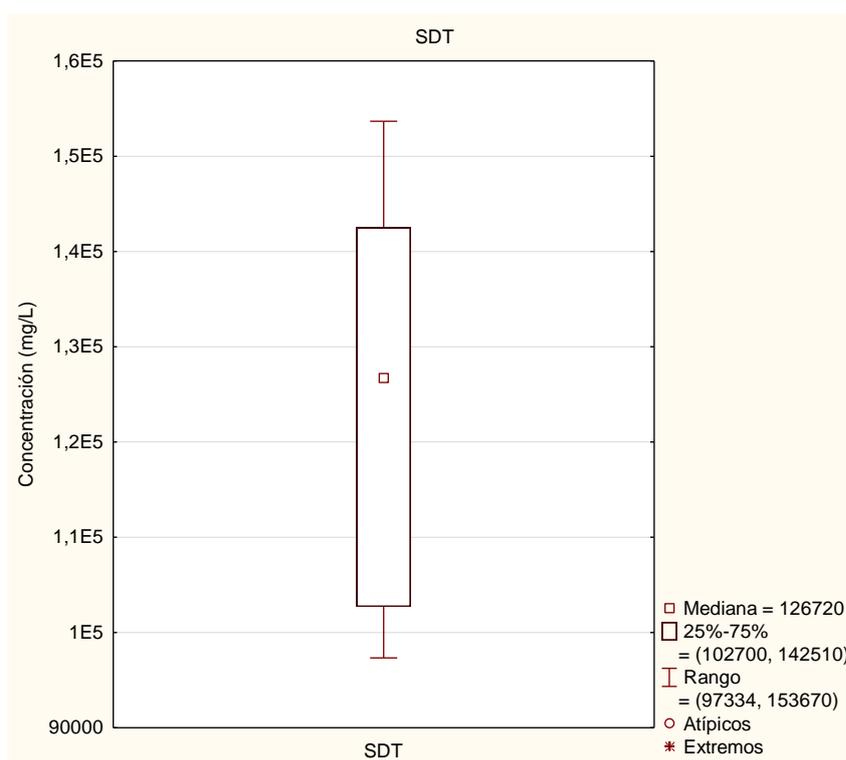


Figura 35. Caja gráfica de sólidos disueltos totales



Figura 36. Concentración de SDT en cada punto de muestreo

En la tabla 5 se muestra los diferentes intervalos de concentración de sólidos disueltos totales (SDT) presentes en diversos tipos de agua. [40]

Tabla 5 Clasificación de las aguas según la concentración de SDT [40]

Clasificación	Concentración de SDT en mg/L
Agua dulce	0 – 1.000
Agua salobre	1.000 – 10.000
Agua salada	10.000 – 100.000
Salmuera	> 100.000

De acuerdo a esta tabla, se puede concluir que hay un 13% de las muestras que son del tipo agua salada, específicamente las rotuladas como MALP2 y MALP4 cuya concentración de SDT está a penas un poco por debajo de los 100000 mg/L, mientras que el 87% de las muestras restantes están por encima de ese valor, permitiendo clasificarlas como aguas del tipo salmuera. Esto se refleja en la tabla 6.

Tabla 6 Clasificación de las aguas según los SDT obtenidos experimentalmente

Muestra	SDT	Clasificación
MALP1	102699	Salmuera
MALP2	98367	Agua salada
MALP3	100730	Salmuera
MALP4	97334	Agua salada
MALP5	111600	Salmuera
MALP6	120361	Salmuera
MALP7	117076	Salmuera
MALP8	153666	Salmuera
MALP9	126723	Salmuera
MALP10	126727	Salmuera
MALP11	138413	Salmuera
MALP12	142510	Salmuera
MALP13	143521	Salmuera
MALP14	146522	Salmuera
MALP15	137353	Salmuera

7.5. Relaciones iónicas

Fueron seleccionadas algunas relaciones interiónicas con el fin de observar las posibles factores y procesos que controlan la composición química de la zona de estudio. Las relaciones Na^+/Cl^- , $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ y $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ serán discutidas.

7.5.1. Relación Na^+/Cl^-

La relación Na^+/Cl^- , también conocida como relación de Sulin, es utilizada en este caso para inferir la posible fuente de estas dos especies químicas. En la figura 37 se muestra la relación Na^+/Cl^- para las muestras de aguas captadas en la laguna Píritu donde se incluye además, la línea de dilución para el agua de mar cuya pendiente tiene un valor de 0,8 ^[46]. Nótese que la relación obtenida para las 15 muestras de aguas captadas en la Laguna de Píritu es descrita mediante la siguiente ecuación: $Y = 0,67(\pm 0,04) X + 88,22 (\pm 22,51)$ con un coeficiente de correlación (R^2) igual a 0,96. La pendiente obtenida para las muestras de la laguna, es menor que la del agua de mar, lo que debería de esperarse ya que se trata de un cuerpo de agua restringido,

sometido a un fuerte proceso de evaporación, conllevando a un aumento relativo en la concentración del ión Cl^- . Asimismo, en dicha figura también se puede observar un enriquecimiento de Na^+ con respecto a la línea de dilución del agua de mar, tal enriquecimiento podría estar asociado a la disolución de silicatos y aluminosilicatos, constituyéndose como fuentes de aportes de este ión movilizado en el ambiente de meteorización, a través de los sistemas de drenajes de agua dulce que confluyen hacia la laguna o mediante la interacción de su columna agua con el medio geológico donde el agua es acumulada.

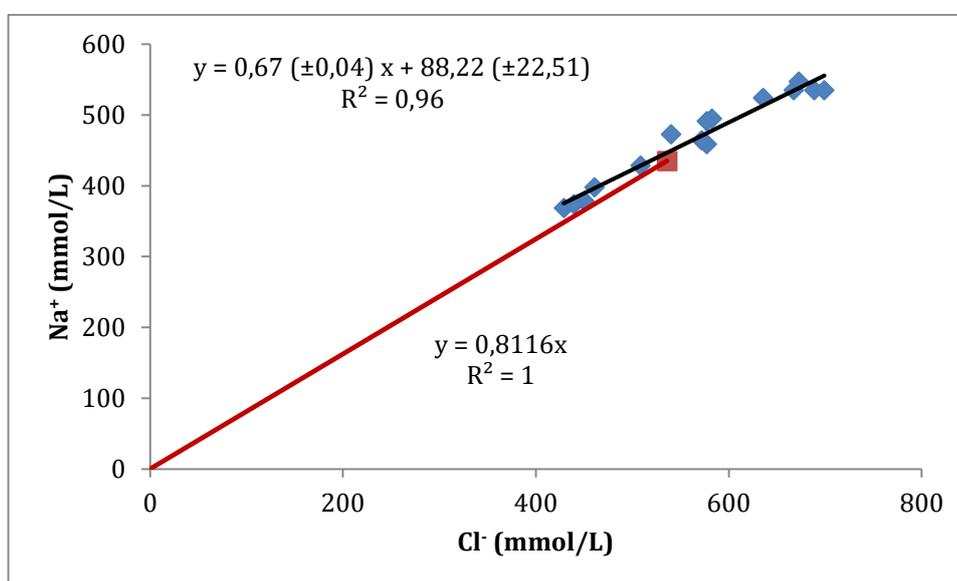


Figura 37 Relación Na^+/Cl^-

7.5.2. Relación $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$

En la tabla 8 se muestra la relación $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ en mmoles/L para las muestras de agua de la Laguna de Píritu muestreadas; asimismo, se expresa el valor de dilución del agua de mar para dicha relación. Obsérvese que los valores de las relaciones para las muestras están cercanos al valor de referencia indicando que en la mayoría de los casos se trata de agua de mar e principal responsable de la concentración de esas especies en solución, sin embargo, en algunos casos los valores están por encima al reportado en la literatura, apuntando hacia la existencia de otras fuentes entre las que destacan la interacción agua-roca, el CO_2 atmosférico y por acción antrópica debido

a que en la zona sur-oeste existe un drenaje de aguas negras proveniente de la población Puerto Piritu

Tabla 7 Relación iónica $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$

MUESTRA	Ca^{2+} (mmol/L)	HCO_3^- (mmol/L)	r $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$
MALP1	15	3	4
MALP2	13	3	4
MALP3	13	3	4
MALP4	13	3	4
MALP5	15	3	5
MALP6	15	3	5
MALP7	15	3	5
MALP8	24	3	8
MALP9	17	3	6
MALP10	17	4	5
MALP11	18	4	5
MALP12	19	4	5
MALP13	19	4	5
MALP14	19	4	4
MALP15	17	4	4
REFERENCIA	10	2	5

7.5.3. Relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$

La figura 39 presenta la relación molar de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ tanto para las 15 muestras de aguas de la Laguna de Píritu como de los valores correspondientes para el agua de mar. La relación obtenida para la laguna, sigue una tendencia que es descrita mediante la siguiente ecuación: $Y = 0,26 (\pm 0,03) X + 2,60 (\pm 1,40)$. Nótese que la pendiente obtenida es mayor que la referida para el agua de mar, lo permite señalar que la fuente del Ca^{2+} no sólo está asociada a la entrada de agua de mar, sino además a probable proceso de interacción agua roca. En la zona de estudio ha sido reportada la presencia de rocas carbonáticas pertenecientes al Miembro Tinajitas de la Formación Caratas, así como en las formaciones Quebradón, Carapita y Peñas Blancas, cuya meteorización podría favorecer la solubilización de los carbonatos y con ello, la puesta en solución de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} que son introducidos hacia la

laguna, a través de los distintos afluentes que confluyen hacia el río Unare. Importante mencionar la muestra MALP8, cuyo valor anómalo apunta hacia la presencia de una fuente distinta de estos iones hacia la laguna.

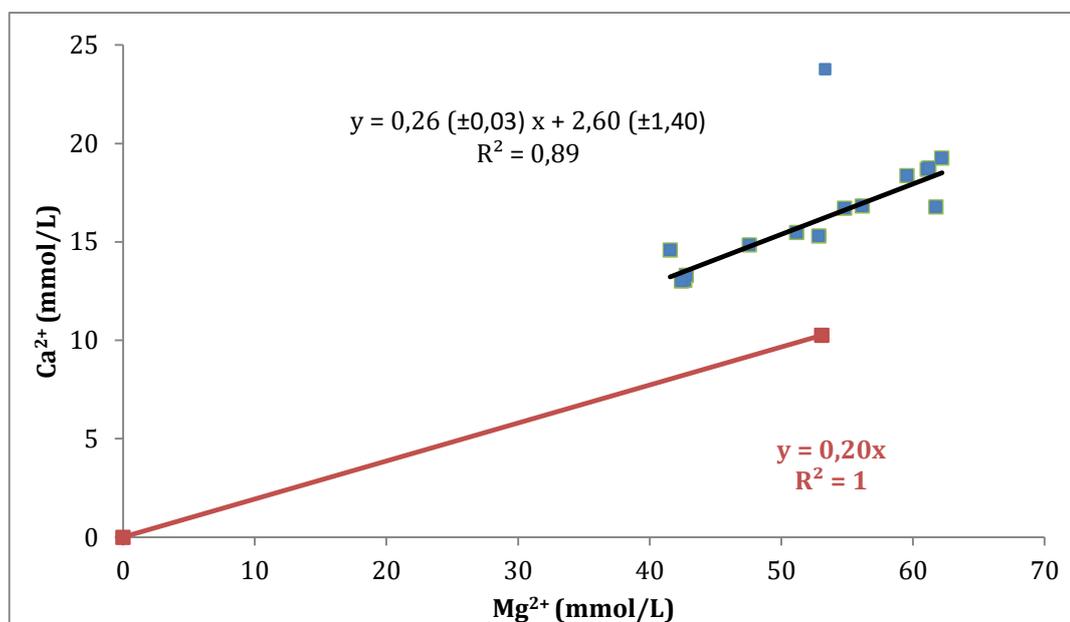


Figura 38 Relación Ca²⁺/Mg²⁺

7.6. Evaluación de la calidad química de las aguas

La calidad química para las muestras de aguas captadas en la Laguna de Piritu para el año 2016 fue establecida comparando los valores de concentración para las especies químicas obtenidas experimentalmente, con los valores estándares establecidos según la normativa para la clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos del Decreto Presidencial 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995).

En ese sentido, se pudo establecer que de acuerdo a las concentraciones de las especies químicas determinadas Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, HCO₃⁻, Cl⁻ y SO₄²⁻ los valores están por encima del límite máximo establecido por el Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995) para las aguas tipo 1, 2, 3 y 4, lo que conduce a clasificar estas muestras

como aguas clase 5, 6 o 7 cuyo uso se asocia básicamente a usos industriales que no requieren de agua potable, a la navegación, generación de energía, transporte, dispersión y desdoblamiento de poluentes sin que se produzca interferencia con el medio ambiente adyacente.

En el mismo orden de ideas los valores de conductividad y pH así como la concentración de SDT y SS indican que todas las muestras analizadas presentan valores en estos parámetros que exceden los límites máximos permitidos por el Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995) para las aguas tipo 1,2, 3 y lo que conlleva a que estas sean catalogadas como aguas clase 5, 6 o 7 cuyo uso se asocia a usos industriales que no requieren de agua potable, a la navegación, generación de energía, transporte, dispersión y desdoblamiento de poluentes sin que se produzca interferencia con el medio ambiente adyacente.

Tabla 8 Comparación de los valores de concentración obtenidos vs los establecidos en el Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995).

Parámetro	Límites máximos permitidos	Intervalos para las muestras analizadas	% de muestras cuyos valores exceden el límite máximo permitido
Na⁺ (mg/L)	140	8465 - 12575	100
K⁺ (mg/L)	20	386 - 626	100
Ca²⁺ (mg/L)	200	522 - 952	100
Mg²⁺ (mg/L)	70	1010 - 1512	100
Cl⁻ (mg/L)	600	15204 - 24777	100
SO₄²⁻ (mg/L)	400	1656 - 3091	100
HCO₃⁻ (mg/L)	370	198 - 268	100
pH (unidades)	6,0 -8,5	8,6 - 9,2	100
SDT (mg/L)	1500	97334 - 153670	100
SS (mg/L)	80	67 - 103	100
Cond. (µS/cm)	2000	52500 - 85200	100

8. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos y a las discusiones realizadas en este trabajo de investigación, se concluye que:

- En la laguna Piritu del estado Anzoátegui, se identificó solo un tipo de agua; a saber: $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$.
- Los valores de SDT permitieron determinar que el 87% de las muestras se clasifican como aguas salmueras, mientras que el 13% restante se clasificó como aguas saladas
- Los procesos que podría controlando la composición química de las aguas de la zona de estudio sería principalmente la intrusión marina, además del proceso de dilución producto de la entrada de agua del río Unare, procesos de evaporación y procesos de interacción agua roca.
- El uso del 100% de las aguas de la zona de estudio se asocia básicamente a usos industriales que no requieren de agua potable, a la navegación, generación de energía, transporte, dispersión y desdoblamiento de poluentes sin que se produzca interferencia con el medio ambiente adyacente, según lo establecido por la normativa para la clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos del Decreto 883 de la Gaceta Oficial N° 5.021 de 1995.

9. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio hidrogeoquímico de la laguna Piritu en diferentes época de año para determinar cómo varia la concentración de las especies químicas de forma tal que permita evaluar el impacto de actividades antrópicas con el paso del tiempo, estableciendo esta investigación como punto de partida y comparación para análisis posteriores.
- Realizar el análisis microbiológico en la laguna, con el propósito de evaluar si la calidad microbiológica de las mismas resulta apta para los usos predestinados de acuerdo a la normativa nacional.
- Realizar un estudio sobre la calidad química del agua del Rio Unare con el fin de evaluar el grado de intervención de este y su impacto sobre el sistema lagunas Piritu y Unare
- Realizar un estudio hidrogeoquímico y de la calidad del agua para la laguna Unare y establecer una comparación con la laguna Piritu y observar el impacto en este sistema lagunar.
- Realizar un estudio de elementos traza como Li, Ba, Mn, Sr, B, Fe, Ni, entre otros, en la zona, así como NO_3^- , PO_4^{2-} y F^- con el fin de conocer en qué concentraciones están presentes estas especies en las aguas superficiales y conocer en qué grado están afectando la calidad química de las mismas.
- Adecuar, vigilar y controlar las plantas de tratamiento de aguas residuales existentes en la zona, con el fin del mejorar la calidad del agua que es vertida hacia la Laguna.
- Tomar medidas de concientización y vigilancia sobre las industrias camaroneras existentes en la zona de estudio que afecta en gran medida el ecosistema de la misma.

10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Fagundo, J., y Gonzalez, P. (2005). **Hidrogeoquímica**, Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional (CENAMENT) Ministerio de Salud Pública, La Habana, Cuba.
- [2] Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales (2007). **Ley de Aguas**. Gaceta Oficial n° 38595, P 1-38
- [3] Organización de las Naciones Unidas para la Educación y USGS Water Science, **El ciclo del agua (The Water Cycle)**, Consulta: 02/01/2017. URL: water.usgs.gov/edu/watercyclespanish.html
- [4] González, M. y Henríquez J. (2002). **Distribución espacial de la concentración de metales en sedimentos superficiales de la laguna Carén**. Departamento de Ingeniería Geográfica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Santiago. P 105.
- [5] Kjerfve, B. (1994.) **Chapter 1: Coastal Lagoons**, Netherlands, Elsevier Science B. V. P 1-8.
- [6] Lillo, J. (2010) **Técnicas Hidrogeoquímicas**. Universidad Rey Juan Carlos. España. P 1-140.
- [7] Bragado, R. (2016) **Diagramas de Piper**. consulta: 09/01/2017 URL: <http://www.tiloom.com>
- [8] Senior, W.; Castañeda, J.; y Martínez, G. (1992) **Estudio oceanográfico y calidad de agua y sedimentos al nororiente de Venezuela: Caso del sistema lagunar de Unare-Píritu**. Informe del Instituto Oceanográfico. Universidad de Oriente. P 70.
- [9] Tarbuck, E. y Lutgens, F. (2005). **Ciencias de la Tierra: una introducción a la geología física**. 8va Edición. Pearson Educación. España, p 736.
- [10] Martínez, M. (2002). **Especiación de metales pesados en columnas de sedimentos de las lagunas de Píritu y Unare, estado Anzoátegui, Venezuela**. Trabajo Especial de Grado. Universidad de Oriente, Escuela de Ciencias, Departamento de Química. Cumaná. P 58.

- [11] Coelho, S. et al. (2007). **Trophic state of Foz de Almargem coastal lagoon (Algarve, South Portugal) based on the water quality and the phytoplankton community.** En *Estuarine, Coastal and Shelf Science* [71: 218- 231]
- [12] Melis, A. et al. (2008): **Hydrogeochemical investigation of Küçük Menderes River coastal wetland, Selçuk–Izmir, Turkey.** En *Environ Geol* [55:149–164], Turquía.
- [13] Espinal, T.; Sedeño, J.; Lopez, E. (2013) **Evaluación de la calidad del agua en la laguna de Yuriria, Guanajuato, México, mediante técnicas multivariadas: un análisis de valoración para dos épocas 2005, 2009-2010.** *Rev. Int. Contam. Ambie.* 29 P 147-163.
- [14] Díaz, S. (2012). **Estudio de la calidad del agua del humedal costero, Laguna de Tacarigua, Edo. Miranda, Venezuela.** Trabajo Especial de Grado., Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [15] González, A. (2013). **Estudio de la calidad de agua de afluentes al humedal costero Laguna Tacarigua, Edo Miranda. Venezuela.** Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas
- [16] Malaver, N. et al. (2014) **Cambios espaciales y temporales en las características fisicoquímicas y microbiológicas del agua de la laguna de Tacarigua, estado Miranda, Venezuela.** En *Acta Biol. Venez.* Vol. 34 (1):117-151.
- [17] Soria, J. y Sahuequillo, M. (2009) **Lagunas Costeras**, primera edición, P 7, 64-71
- [18] Cervantes, R., et al (1998) **Caracterización hidrológica de una laguna costera de Baja California Sur de México.**
- [19] Muñoz-Vera, A., Garcia, G., (2016). **Chapter 12. The Influence of Mining Waste from the Sierra Minera (Cartagena-La Unión) on the Evolution of Sediments in the Mar Menor Coastal Lagoon,** Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT).

- [20] Lopez, F., et al (2006). **Fraccionamiento de los metales pesados Fe, Cd, Cr y Pb en los sedimentos superficiales de la laguna de Píritu. Estado Anzoátegui, Venezuela**, Universidad de Oriente, Nueva Esparta.
- [21] Guariguata, M., (2015) **La laguna de Puerto Píritu sobrevive al daño del hombre**, reportaje por El Tiempo, URL: <http://eltiempo.com.ve/locales/regionales/ambiente/la-laguna-de-puerto-piritu-sobrevive-al-dano-del-hombre/177127> Última visita: 28/09/2017
- [22] Custodio, E. y Llamas, M. (1976). **Hidrología Subterránea**. Ediciones Omega. Barcelona, España.
- [23] Decreto nº 883 (1995) **Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos**. Gaceta oficial nº 5021.
- [24] Mitsch, W., y Gosselink, J. (1993). **Wetlands**. New York, USA: Van Nostrand Reinhold.
- [25] Ramírez, P. (1996). **Lagunas costeras Venezolanas**. Porlamar, Venezuela: Universidad de Oriente, Centro Regional de Investigaciones Ambientales
- [26] UNAM. (2000). **Lagunas costeras** [Documento en línea]. Universidad Autónoma Metropolitana, Centro de Documentación Ecosistemas Litorales Mexicanos. Disponible: <http://www.iztapalapa.uam.mx>
- [27] Suárez, C. (2016). **Uso y abuso de las lagunas costeras venezolanas**. Revista de Investigación, 40(87), 053-086. Recuperado en 06 de febrero de 2018, de http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1010-29142016000100005&lng=es&tlng=es.
- [28] Suárez, C. (1991). **Modificaciones naturales y artificiales en las lagunas de Unare y Píritu y sus efectos ambientales: Un enfoque geomorfológico**. Trabajo de Ascenso no publicado, Universidad Pedagógica Experimental Libertador, Instituto Pedagógico de Caracas, Caracas

- [29] Lentino, M., y Bruni, A. (1994). **Humedales costeros de Venezuela: Situación ambiental**. Caracas: Sociedad Conservacionista Audubon de Venezuela
- [30] Flores, C. (1997). **Actualidades y potencialidades del espacio marino costero de Venezuela** [Documento en línea]. Disponible: [Consulta: 2015, Febrero 7] www.sucre.edu.ve/funder
- [31] Alvizu, P. et al. (1988). **Confrontación de usos en el delta del río Unare (Proyecto Audubon-Unare)**. Universidad Simón Bolívar, Instituto de Recursos Naturales Renovables, Caracas, Venezuela.
- [32] Suárez, C. (1999). **Modificaciones geomorfológicas relacionadas con la camaronera de la laguna de Píritu, estado Anzoátegui** [Resumen]. En I Jornadas Venezolanas de Impacto Ambiental. Maturín, Venezuela: Sociedad Venezolana de Geólogos.
- [33] Yanes, C. (1988) **Hidrogeoquímica del río Paragua y sus afluentes en el tramo la Paragua-Estación hidrometeorológica de Auraima**. Universidad Central de Venezuela, Trabajo de Ascenso, Facultad de Ciencias, Instituto de Geoquímica. P 199
- [34] Rodriguez, J., y Gonzalez, D., (2001) **Estudio Ambiental de las cuencias del rio Unare y las lagunas Unare y Piritu**. CENAMB, cuaderno N°5, Universidad Central de Venezuela
- [35] Arreaza, L. (2016). **Estudio de la calidad química e hidrogeoquímica de las agua del Morro de Lecheria, Barcelona, Edo. Anzoategui**. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [36] Chagas, G. y Suzuki, M. **Seasonal Hydrochemical Variation in a Tropical Coastal Lagoon (Açu Lagoon, Brazil)**. Laboratório de Ciências Ambientais, CBB, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Brazil.
- [37] Vasquez, A. **Anzoátegui - Proyecciones de la población por municipios y parroquias al (30-06) 1999-2020**. Universidad de los Andes. I.I.E.S, material digital en:
iies.faces.ula.ve/Proyecciones_de_Poblacion/Anzoategui.htm

- [38] Umbria, K. (2016) **Estudio geoquímico de C, N, P en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de las lagunas de Unare y Piritu, edo. Anzoátegui**. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [39] Valero, A. (2016) **Estudio de Cu, Fe, Mn, Ni, Zn en la fracción limo-arcilla de los sedimentos de fondo de las lagunas de Unare y Piritu, estado Anzoátegui**. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [40] Davis S. De Wiest R. **“Hidrogeología”**. Barcelona España. Editorial Ariel (1971). 563p.
- [41] Hem, J. (1985). **Study and interpretation of chemical characteristics of natural water. U.S.** Geological Survey- supply paper 2254, 3° edition. P. 66-51.
- [42] Escalona, G. (2012). **Caracterización geoquímica de las aguas subterráneas pertenecientes a las zonas Guacuripia - El Palmar, estado Bolívar**. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas. P 78.
- [43] Keith, D. (1973). **Hidrología. Agua subterránea**. Ediciones Paraninfo. Madrid, España. P 371.
- [44] Yanes, C. 1997. **Estudio geoquímico regional de los ríos del Escudo de Guayana**. Universidad Central de Venezuela, Trabajo Doctoral, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ingeniería, Escuela de Geología y Minas.
- [45] **Léxico Estratigráfico de Venezuela. (1999). Código Estratigráfico de las Cuencas Petroleras de Venezuela**. Venezuela PDVSA Intevep. 20 de octubre de 2016. Disponible en <http://www.pdv.com/lexico/lexicoh.htm>
- [46] Herrera, C. (2001). **Caracterización hidrogeoquímica del macizo de Betancuria. Fuerteventura, Archipiélago de Canarias**. Universidad Politécnica de Cataluña. Tesis Doctoral. 223 p.

Apéndices

APENDICE A

- 1- Localización y los parámetros fisicoquímicos medidos durante la etapa de campo en la Laguna de Piritu.
- 2- Concentraciones obtenidas de las especies químicas en las muestras estudiadas.

Tabla A - 1 Ubicación geográfica y parámetros fisicoquímicos de cada muestra, medidos "in situ" durante la etapa de campo

Muestras	LONGITUD (E)	LATITUD (N)	pH	Conductividad (mS/cm)	Hora
MALP1	264164	1114577	8,59	57,7	8:33am
MALP2	263979	1114481	8,33	58,9	8:54am
MALP3	264437	1114017	8,83	52,5	9:12am
MALP4	265654	1113312	8,83	56,6	9:30am
MALP5	266183	1114317	8,63	64,1	9:50am
MALP6	267635	1114072	8,79	70,9	10:10am
MALP7	267352	1112608	8,95	70,9	10:27am
MALP8	267897	1112043	8,94	1256 μ S/cm	10:40am
MALP9	269043	1112240	8,93	74,9	10:52am
MALP10	269264	1113736	8,35	75,3	11:04am
MALP11	270741	1113468	9,01	80,9	11:22am
MALP12	270694	1111806	9,07	82,8	11:36am
MALP13	271515	1112703	9,2	84,0	11:48am
MALP14	272548	1113103	9,19	84,5	11:57am
MALP15	272480	1112137	9,13	85,2	12:04m

Tabla A - 2 Concentración de las especies químicas de las muestras de aguas de la Laguna Piritu

Muestra	K⁺ (mg/L)	Na⁺ (mg/L)	Mg²⁺ (mg/L)	Ca²⁺ (mg/L)	HCO₃⁻ (mg/L)	Cl⁻ (mg/L)	SO₄²⁻ (mg/L)	SS (mg/L)	SDT (mg/L)
MALP1	386	8475	1010	585	202,94	15204	2029	142	102699
MALP2	398	8700	1037	523	197,50	15955	1949	89	98367
MALP3	415	9150	1040	534	184,02	16331	1859	83	100730
MALP4	405	8600	1031	522	186,05	15580	1656	91	97334
MALP5	458	9850	1156	596	184,12	18020	1946	75	111600
MALP6	516	10550	1244	620	174,42	20460	2306	88	120361
MALP7	488	10875	1285	613	186,05	19146	2171	67	117076
MALP8	502	10675	1297	953	166,13	20272	2381	85	153666
MALP9	497	11375	1333	670	158,20	20648	2459	77	126723
MALP10	506	11300	1365	675	218,28	20460	2629	181	126727
MALP11	565	12050	1448	736	229,54	22525	2576	69	138413
MALP12	587	12300	1485	749	223,37	30033	2539	91	142510
MALP13	626	12575	1488	752	245,29	23839	2991	76	143521
MALP14	609	12300	1512	772	268,05	24402	3091	103	146522
MALP15	616	12300	1501	673	248,17	24777	2941	80	137353

APENDICE B

- 1- Procedimiento experimental para la determinación de la alcalinidad y gráficas del método de Gran.
- 2- Proceso experimental para la determinación de solidos suspendidos.
- 3- Proceso experimental para la determinación de cationes
- 4- Proceso experimental para la determinación de Cl^-
- 5- Proceso experimental para la determinación de SO_4^{2-}

Determinación de la alcalinidad

La primera determinación que se llevará a cabo será la alcalinidad, debido a que en la literatura se recomienda efectuar esta determinación hasta un máximo de 15 días después de haber sido captadas las muestras de agua. Para ello, dichas muestras se mantendrán refrigeradas a una temperatura menor a 5 °C hasta iniciar el análisis, esto con la finalidad de evitar la pérdida de dióxido de carbono (CO₂).

Esta determinación se realizará aplicando el método de Gran el cual consiste en realizar una titulación potenciométrica de la muestra con ácido sulfúrico (H₂SO₄) (el cual será estandarizado previamente con carbonato de sodio (Na₂CO₃)) hasta un pH inferior a 2, de manera de garantizar la neutralización de especies como HCO₃⁻ y CO₃²⁻, las cuales pueden contribuir a la alcalinidad total. Los resultados obtenidos, son luego expresados como mg/L de HCO₃⁻.

Procedimiento

Estandarizar el ácido sulfúrico con Carbonato de Sodio

1. Secar el Carbonato de Sodio Na₂CO₃
2. Preparar una solución de Carbonato de Sodio Na₂CO₃ (0,5M)
3. Hacer una titulación potenciométrica con 5mL de carbonato de Sodio y ácido sulfúrico
4. Determinar la concentración de ácido sulfúrico

En la determinación de la concentración del ácido sulfúrico se usa la siguiente ecuación:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{A \times B}{53 \times C}$$

Dónde: A = g/L de Na₂CO₃ usados.

B = Volumen (L) de Na₂CO₃ usados.

C = Volumen (L) de ácido sulfúrico empleados en total.

53 es el equivalente en gramos del Na_2CO_3

Una vez estandarizado el ácido sulfúrico, se utiliza para la titulación potenciométrica de cada muestra:

1. Colocar 25 mL de muestra en una fiola limpia y seca y añadir ácido sulfúrico
2. Medir el pH de la muestra tras cada adición de ácido hasta alcanzar un pH de 3 aproximadamente y anotar el volumen de H_2SO_4 empleado
3. Construir la gráfica $(V+v) \times 10^{(-\text{pH})}$ frente a V, donde V es el volumen de ácido añadido y v es la alícuota empleada de la muestra
4. En el gráfico, extrapolar hasta un valor de cero en el eje de las ordenadas, para determinar el volumen final en la titulación
5. Determinar la alcalinidad expresada en mg/L HCO_3^-

Para la determinación de la concentración de la alcalinidad usamos la siguiente ecuación:

$$\text{Alcalinidad } \text{HCO}_3^- = \frac{A \times N \times \text{PM } \text{HCO}_3^-}{V \text{ muestra (mL)}}$$

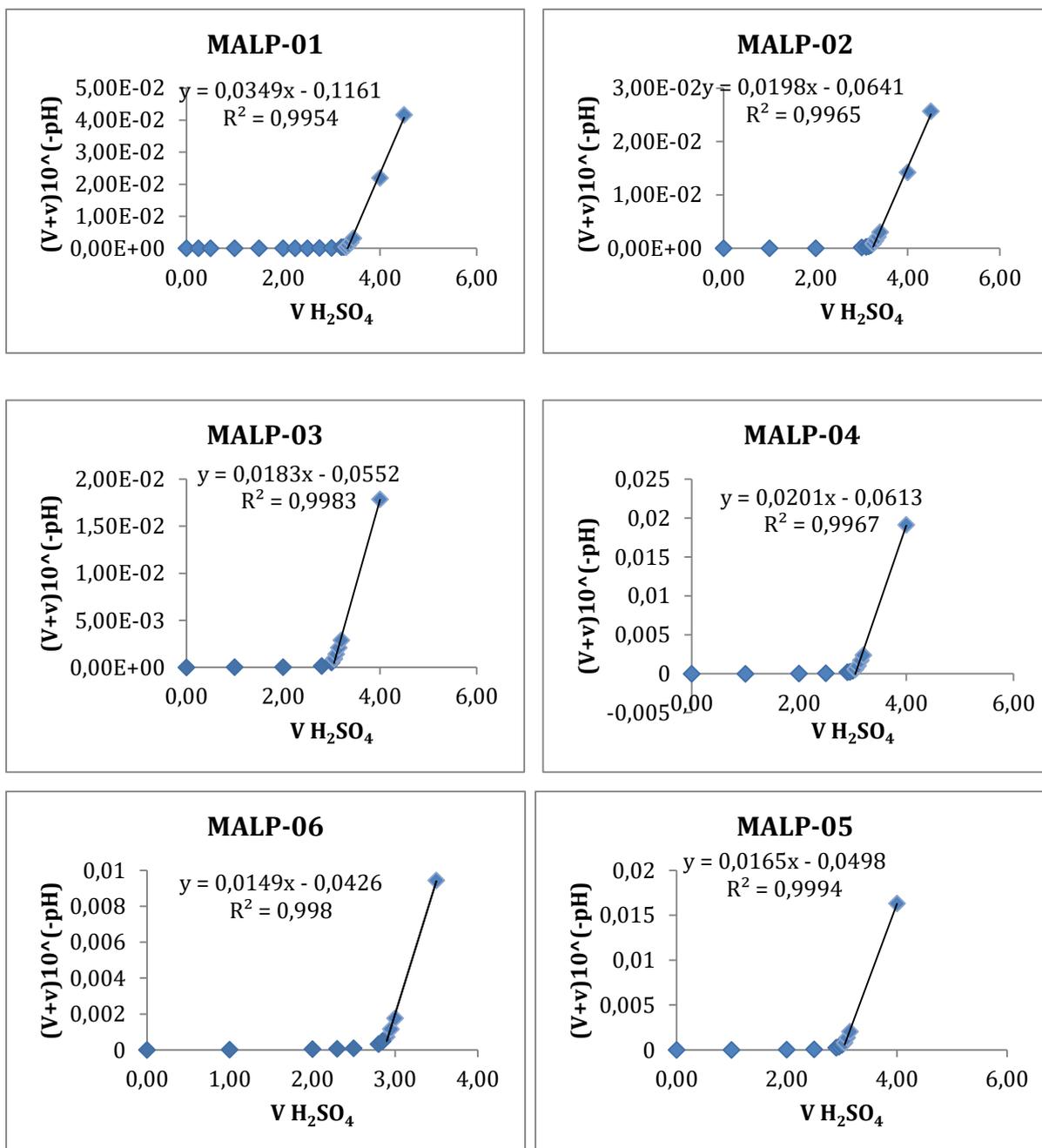
Dónde:

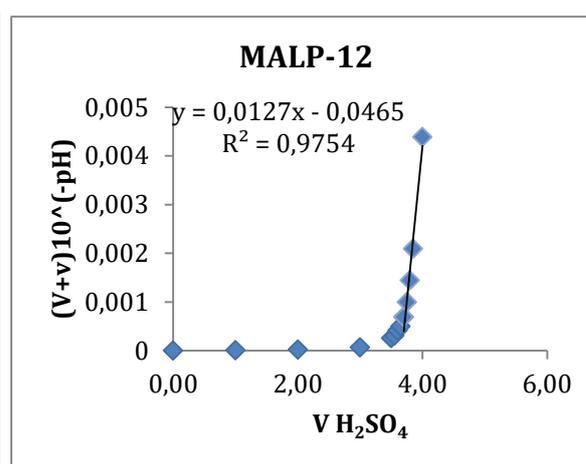
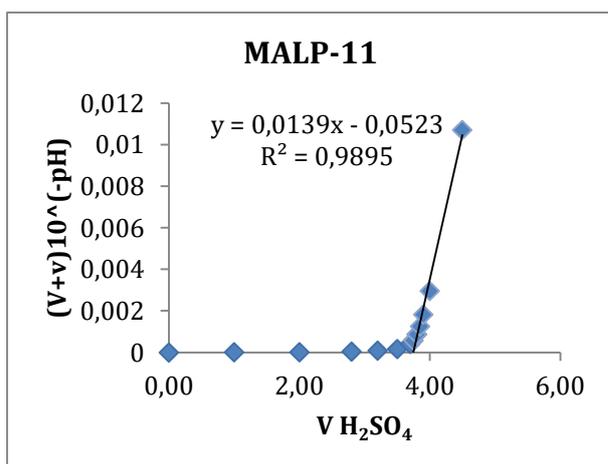
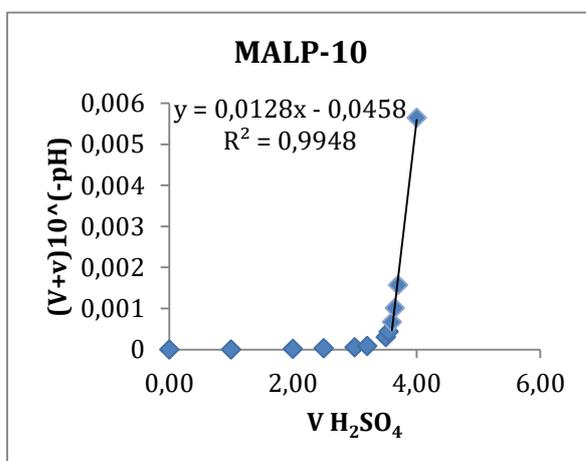
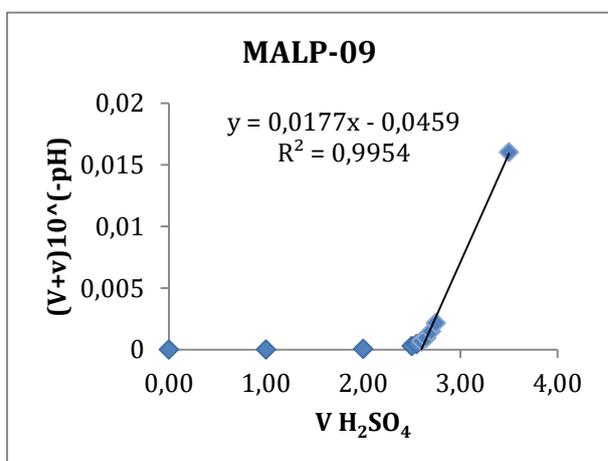
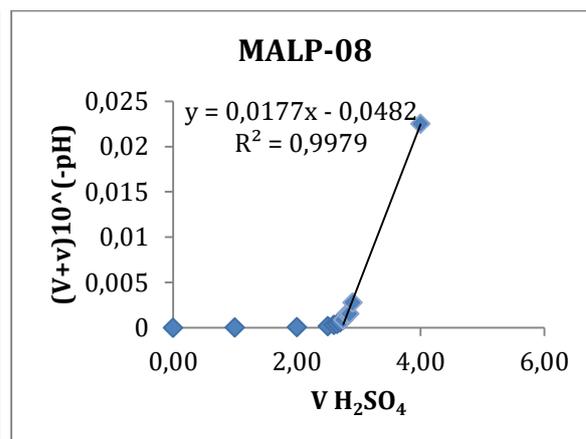
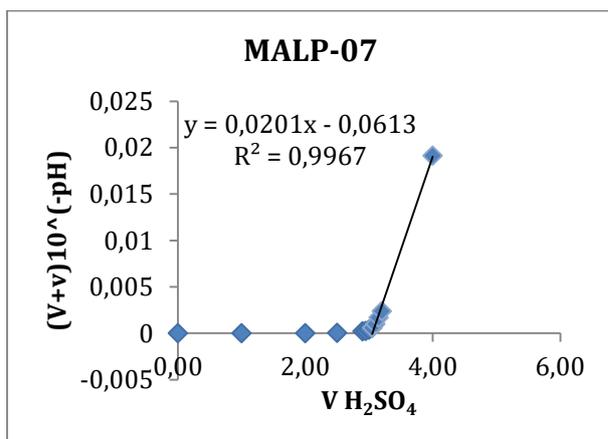
A = Volumen H_2SO_4 (mL)

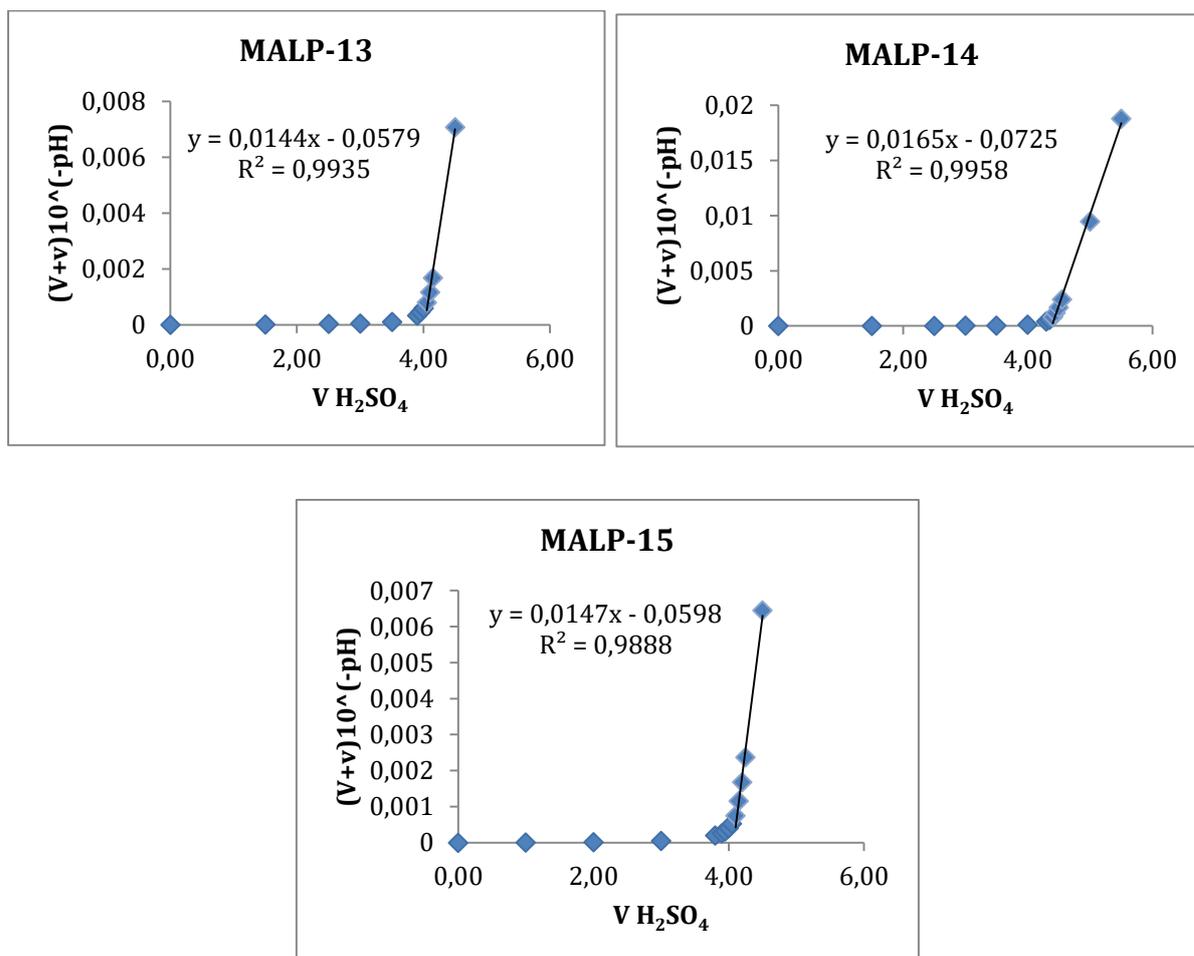
N = Concentración del H_2SO_4

PM HCO_3^- = Peso molecular del HCO_3^-

Figuras 39 Curvas de titulación obtenidas en la determinación de la alcalinidad







Determinación de sólidos suspendidos (SS)

Para la cuantificación de sólidos suspendidos presentes en las aguas a estudiar, se procederá a medir el volumen de las muestras captadas y posteriormente se filtrarán empleando un equipo de filtración al vacío compuesto por un envase con su portafiltras, una bomba de vacío y una membrana Millipore de $0,45 \mu m$ que se pesará previamente, esto con el fin de separar la fracción de los sólidos disueltos de la fracción de los sólidos suspendidos.

Seguidamente cada membrana será secada por un periodo de 24 horas en un desecador y finalmente mediante la diferencia del peso de la membrana antes y

después de la filtración, se determinará la concentración de los sólidos suspendidos que serán reportados como mg/L.

Determinación de los cationes Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺.

En el caso de los cationes Na⁺ y K⁺, se determinaron por medio de la técnica analítica espectroscopia de emisión atómica en llama (AES), mientras que para la determinación de Mg²⁺ y Ca²⁺ se empleara la técnica de espectroscopia de absorción atómica en llama. Para ello, se utilizará un equipo Perkin Elmer modelo AAnalyst200.

Procedimiento

Para la curva de calibración se realiza el siguiente proceso

1. Preparar solución madre de 1000mg/L de Na₂CO₃, KCl, CaCO₃ y MgCO₃
2. Preparar patrones multielementales de 0 - 5 mg/L para Na⁺, K⁺ y Mg²⁺, mientras que para Ca²⁺ 0 - 20 mg/L
3. Medir la absorbancia en el equipo de Espectroscopia de emisión y absorción atómica
4. Graficar la absorbancia vs la concentración

Con respecto a las muestras, se preparan diluciones de manera que su concentración esté dentro del intervalo de las curvas de calibración e igualmente, se gráfica la absorbancia vs concentración.

Curva de calibración de potasio y sodio: Valores utilizados para realizar la curva de K y Na. El límite de detección y el límite de cuantificación calculados con ayuda de Excel.

Concentración (mg/L)	Emisión
1	11193
2	17829
4	27360
5	30595

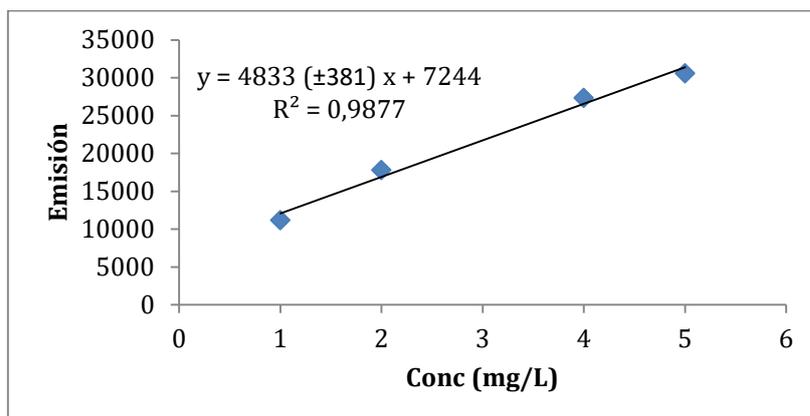


Figura 40. Curva de calibración de K⁺ y Na⁺

LD (3* Error típico Intercepción)/Pendiente		Error del intercepto
LD	0,8	1292

LC (10* Error típico Intercepción)/Pendiente		Error del intercepto
LD	2	1292

Curva de calibración de Magnesio: Valores utilizados para realizar la curva de Magnesio y el límite de detección y el límite de cuantificación calculados con ayuda de Excel.

Tabla B - 2 Curva de calibración de Mg²⁺

Patrones (mg/L)	ABS 1	ABS 2	ABS 3	Promedio	Desviación Estándar
0,25	0,052	0,051	0,054	0,052	0,002
0,50	0,109	0,011	0,010	0,043	0,057
1	0,213	0,209	-	0,211	0,003
2	0,403	0,395	0,390	0,396	0,007
4	0,751	0,748	-	0,750	0,002
5	0,932	0,912	-	0,922	0,014

LD (3* Error típico Intercepción)/Pendiente		Error del intercepto
LD	0,306	0,0194

LC (10* Error típico Intercepción)/Pendiente		Error del intercepto
LD	1,02	0,0194

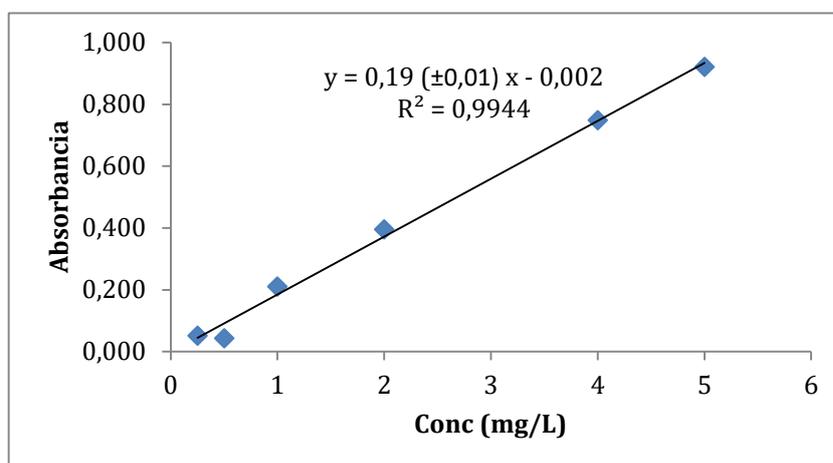
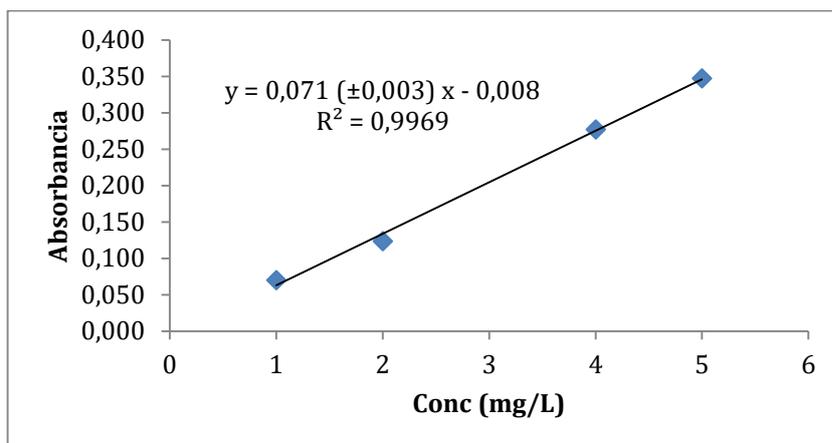


Figura 41 Curva de calibración de Mg^{2+}

Curva de calibración Calcio: Valores utilizados para realizar la curva de Ca y el límite de detección y el límite de cuantificación calculados con ayuda de Excel.

Tabla B- 1 Datos para la curva de calibración Ca^{2+}

Patrón (mg/L)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio	Desviación Estándar	CV	%CV
1	0,071	0,07	0,069	0,070	0,001	0,014	1,4
2	0,123	0,125	0,123	0,124	0,001	0,009	0,9
4	0,278	0,276	-	0,277	0,001	0,005	0,5
5	0,349	0,345	-	0,347	0,003	0,008	0,8

Figura 42 Curva de calibración Ca²⁺

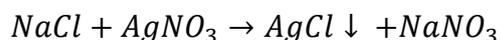
LD (3* Error típico Intercepción)/Pendiente		Error del intercepto
LD	0,380	0,009

LC (10* Error típico Intercepción)/Pendiente		Error del intercepto
LD	1,267	0,009

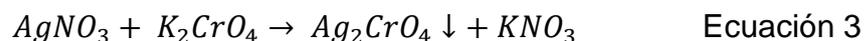
Determinación del anión Cl⁻

Para este anión Cl⁻, éste se determinará aplicando el método argentométrico para la determinación de cloruros según el método de titulación 4500-Cl--B (APHA, 2005).

El método argentométrico consiste en una titulación ácido-base en donde una solución neutra o ligeramente alcalina cuyo valor de pH está entre 7 y 10, es valorada con nitrato de plata (AgNO₃) utilizando el cromato de potasio (K₂CrO₄) como indicador del punto final de la titulación de cloruros. En este orden de ideas, la ecuación 2 describe la reacción de valoración en la cual se forma un precipitado de color blanco correspondiente al cloruro de plata (AgCl); mientras que la ecuación 3, corresponde al punto final de la titulación, en la que se forma un precipitado de color rojo característico del cromato de plata (Ag₂CrO₄)



Ecuación 2



Procedimiento

1. Preparación de una solución patrón de $AgNO_3$ aproximadamente 0,01 N.
2. Estandarización de la solución patrón de $AgNO_3$ con un patrón primario de $NaCl$ de concentración aproximadamente 0,01 N.
3. Preparación de una solución indicadora de K_2CrO_4 .
4. Tomar un volumen de alícuota adecuado y titular la muestra directamente si el pH se encuentra en el intervalo de 7 a 10.
5. Añadir 1 mL de solución indicadora de K_2CrO_4 y homogenizar hasta obtener un color amarillo brillante.
6. Dejar caer gota a gota con el titulador, la solución titulante de nitrato de plata 0,01 N manteniendo la muestra en agitación permanente hasta que la muestra vire a color rojo ladrillo. Anotar los mL de solución de titulante consumidos.
7. Calcular los mg/L de Cloruros de la forma:

$$Cl^- \frac{mg}{L} = \frac{(A - B) * N * 35450}{ml \text{ Muestra}}$$

De donde:

A: Volumen de solución de $AgNO_3$ gastado en la titulación de la muestra, en mL.

B: Volumen de solución de $AgNO_3$ gastado en la titulación del blanco, en mL.

N: Normalidad de la solución $AgNO_3$.

Determinación del anión SO_4^{2-}

Para la determinación del anión SO_4^{2-} se aplica el método de turbidimétrico utilizando un espectrofotómetro de absorción molecular, a través del método de turbidimetría. Este método consiste en la precipitación del ión SO_4^{2-} añadiendo una cierta cantidad de cloruro de bario ($BaCl_2$). Al precipitado se le mide la cantidad de luz que atraviesa la solución a una longitud de onda de 420 nm. En este orden de ideas, para la cuantificación del anión SO_4^{2-} se prepararán patrones en un intervalo de concentración determinado para la construcción de la curva de calibración.



Procedimiento

1. Se preparan patrones de SO_4^{2-} en un intervalo de concentración entre 10 y 25 ppm.
2. Se realizarán diluciones respectivas para que la muestra tenga una concentración que este en el medio de los patrones que se usan para la curva de calibrado.
3. Tanto muestras como patrones llevarán 2 mL de solución acondicionadora y 0,5 g aproximadamente de $BaCl_2$. Estas cantidades corresponden para un volumen de enrase de 100 mL.
4. La solución acondicionadora se debe preparar de la siguiente manera:
 - Disolver 75 g de NaCl en 200 mL de agua destilada, añadir luego 30 mL de HCl concentrado, después de que la solución tome temperatura ambiente añadir 100 mL de Etanol y añadir 50 mL de Glicerina. Mezclar todo y llevar a volumen final de 500 mL con agua destilada.
5. Preparar un blanco.
6. Finalizado la preparación de muestra y patrones se llevan las soluciones al espectrofotómetro para trabajar a 420 nm con celdas de 1 cm de paso óptico.
7. Graficar la absorbancia Vs Concentración y luego por interpolación se hallan los valores de concentración de las muestras.

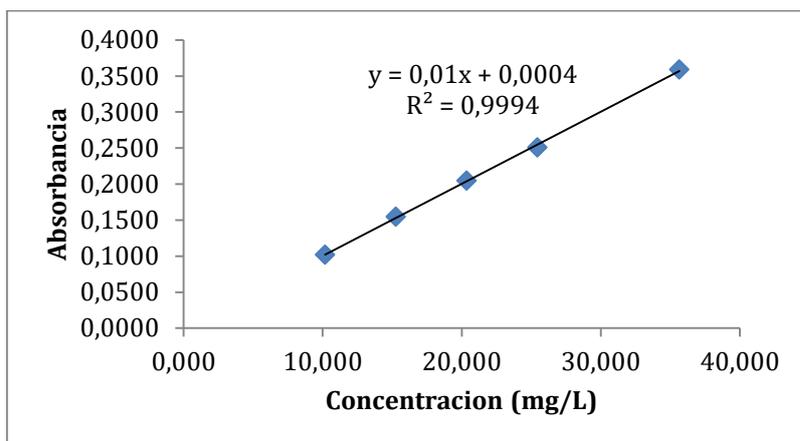


Figura 43 Curva de calibración para el SO_4^{2-}

LD (3* Error típico Intercepción)/Pendiente	Error del intercepto
LD	0,9
	0,003

APÉNDICE C

- 1- Determinación del Balance Iónico.
- 2- Determinación de la Conductividad Ideal

Balance iónico

La ecuación que es mostrada a continuación, permitió calcular el balance iónico para cada una de las muestras captadas.

$$\% \text{ Balance iónico (BI)} = \frac{\Sigma \text{ cationes} - \Sigma \text{ aniones}}{\Sigma \text{ cationes} + \Sigma \text{ aniones}} * 100$$

Dónde:

Σ cationes (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+})= sumatoria de los cationes determinados, en meq/L

Σ aniones (HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-}) = sumatoria de los aniones determinados, en meq/L

Tabla C - 1 Porcentaje del balance iónico

Muestra	CATIONES				ANIONES			% BI
	meq/L K ⁺	meq/L Na ⁺	meq/L Mg ²⁺	meq/L Ca ²⁺	meq/L HCO ₃ ⁻	meq/L Cl ⁻	meq/L SO ₄ ²⁻	
MALP1	9,8721	368,4783	83,1481	4,1574	3,3269	428,2909	42,2778	-1
MALP2	10,1726	378,2609	85,3498	4,2675	3,2376	449,4411	40,6111	-2
MALP3	10,6074	397,8261	85,5967	4,2798	3,0166	460,0162	38,7361	0
MALP4	10,3581	373,9130	84,8765	4,2438	3,0500	438,8660	34,5000	0
MALP5	11,7008	428,2609	95,1646	4,7582	3,0184	507,6041	40,5417	-1
MALP6	13,1905	458,6957	102,3663	5,1183	2,8593	576,3421	48,0417	-4
MALP7	12,4680	472,8261	105,7407	5,2870	3,0500	539,3293	45,2292	1
MALP8	12,8389	464,1304	106,7284	5,3364	2,7234	571,0546	49,6042	-3
MALP9	12,7046	494,5652	109,6708	5,4835	2,5934	581,6296	51,2361	-1
MALP10	12,9284	491,3043	112,3251	5,6163	3,5784	576,3421	54,7778	-1
MALP11	14,4565	523,9130	119,1358	5,9568	3,7629	634,5051	53,6667	-2
MALP12	15,0192	534,7826	122,2222	6,1111	3,6617	666,230	52,9028	-3
MALP13	15,9974	546,7391	122,4897	6,1245	4,0212	671,5179	62,3125	-3
MALP14	15,5691	534,7826	124,4444	6,2222	4,3943	687,3805	64,3958	-5
MALP15	15,7481	534,7826	123,5597	6,1780	4,0684	697,9556	61,2708	-6

CONDUCTIVIDAD IDEAL

La conductividad ideal de una solución acuosa a 25 °C, se considera como la resultante de las contribuciones aditivas de los componentes iónicos y de las conductividades equivalentes iónicas, reportadas en la tabla anexa. La conductividad ideal (CI) es calculada como la sumatoria del producto de la concentración del ión por su conductividad.

Considerando sólo la contribución de los cationes, la conductividad ideal se calcula atendiendo a la siguiente ecuación:

$$CI_{\text{cationes}} (\mu\text{S/cm}) = \Sigma (C_{\text{cationes}} \times \mu_{\text{cationes}}) + [\text{H}^+] \times 1000 \times 349,8$$

Donde C_{cationes} es la concentración determinada de cada uno de los cationes mayoritarios en miligramos por litro (mg/L) y μ_{cationes} es la conductividad equivalente iónica de cada especie catiónica en microsiemens-litro por centímetro-miligramos ($\mu\text{S-L/cm-mg}$) a 25 °C y $[\text{H}^+]$ es la concentración de los protones del agua, determinado a partir de la medida del pH.

Tomando en cuenta sólo la contribución aniónica, la conductividad ideal obedece a la siguiente ecuación:

$$CI_{\text{aniones}} (\mu\text{S/cm}) = \Sigma (C_{\text{aniones}} \times \mu_{\text{aniones}})$$

Donde C_{aniones} es la concentración determinada de cada uno de los aniones mayoritarios en miligramos por litro (mg/L) y μ_{aniones} es la conductividad equivalente iónica de cada especie aniónica en $\mu\text{S-L/cm-mg}$ a 25 °C.

Finalmente, la conductividad ideal total a 25 °C para una muestra de agua en particular es:

$$CI (\mu\text{S/cm}) = CI_{\text{cationes}} + CI_{\text{aniones}}$$

Tabla C - 2 Conductividades equivalentes de los iones en solución a 25 °C (Cravotta, 1986)

Especie iónica	Conductividad a 25 °C (μS-L/cm-mg)
Ca ²⁺	3,00
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

Tabla C - 3 Conductividad Ideal determinada a 25°C

Muestra	$\sum C$ cationes (mg/L)	$\sum \mu$ cationes	[H+]	CI cationes ($\mu S/cm$)	$\sum C$ aniones (mg/L)	$\sum \mu$ aniones	CI aniones ($\mu S/cm$)	CI ($\mu S/cm$)
MALP1	10456,3	11,4	2,5704E-09	119201,25	17436,60	4,55	79336,54	79341,09
MALP2	10657,8	11,4	4,6774E-09	121498,35	18101,99	4,55	82364,05	82368,60
MALP3	11138,3	11,4	1,4791E-09	126976,05	18373,92	4,55	83601,35	83605,90
MALP4	10558,3	11,4	1,4791E-09	120364,05	17421,79	4,55	79269,16	79273,71
MALP5	12059,3	11,4	2,3442E-09	137475,45	20150,07	4,55	91682,81	91687,36
MALP6	12929,8	11,4	1,6218E-09	147399,15	22940,56	4,55	104379,56	104384,11
MALP7	13260,5	11,4	1,122E-09	151169,70	21503,24	4,55	97839,74	97844,29
MALP8	13426,3	11,4	1,1482E-09	153059,25	22819,56	4,55	103829,01	103833,56
MALP9	13874,5	11,4	1,1749E-09	158169,30	23265,39	4,55	105857,50	105862,05
MALP10	13845,0	11,4	4,4668E-09	157833,00	23307,76	4,55	106050,32	106054,87
MALP11	14799,0	11,4	9,7724E-10	168708,60	25330,47	4,55	115253,62	115258,17
MALP12	15121,3	11,4	8,5114E-10	172382,25	26413,88	4,55	120183,13	120187,68
MALP13	15440,5	11,4	6,3096E-10	176021,70	27075,18	4,55	123192,05	123196,60
MALP14	15192,5	11,4	6,4565E-10	173194,50	27761,06	4,55	126312,82	126317,37
MALP15	15089,8	11,4	7,4131E-10	172023,15	27966,59	4,55	127248,00	127252,55