

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



**Estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas de la Cuenca  
de los Valles del Tuy en el sector de Charallave-Paracotos,  
Edo. Miranda, Venezuela**

**Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela por la Br. JENNIFER  
JOSÉ OROPEZA COLINA  
como requisito para aprobar  
la asignatura Proyecto  
Geoquímico II y optar al Título  
de Licenciado en Geoquímica.**

**Caracas, Octubre 2009**

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Aguas subterráneas</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Ambiente subterráneo</b>	<b>7</b>
2.1.2. <u>Zona no saturada</u>	<b>7</b>
2.1.3. <u>Franja capilar</u>	<b>7</b>
2.1.4. <u>Zona saturada</u>	<b>8</b>
<b>2.3 Composición química de las aguas subterráneas</b>	<b>9</b>
<b>2.4. Procesos que modifican la composición</b>	
<b>química de las aguas subterráneas</b>	<b>14</b>
2.4.1. <u>Intercambio iónico</u>	<b>14</b>
2.4.2. <u>Fenómenos de oxido-reducción</u>	<b>15</b>
2.4.3. <u>Reducción de sulfatos</u>	<b>15</b>
2.4.4. <u>Proceso de disolución y precipitación de minerales</u>	<b>16</b>
<b>2.5. Factores que controlan la composición</b>	
<b>de las aguas subterráneas</b>	<b>16</b>
2.5.1. <u>Litología</u>	<b>16</b>
2.5.2. <u>Clima</u>	<b>17</b>
2.5.3. <u>Topografía</u>	<b>17</b>
2.5.4 <u>Actividad antrópica</u>	<b>17</b>
<b>2.6. Clasificación de las aguas subterráneas según su origen</b>	<b>18</b>
2.6.1. <u>Meteóricas</u>	<b>18</b>
2.6.2 <u>Connatas</u>	<b>18</b>

2.6.3. <u>Magmáticas</u>	18
2.6.4. <u>Marinas</u>	18
2.6.5. <u>Metamórficas</u>	19
2.6.6. <u>Juveniles</u>	19
<b>2.7. Clasificación de las aguas subterráneas según la concentración de sólidos totales disueltos SDT</b>	<b>19</b>
<b>2.8. Clasificación de las aguas subterráneas según su composición química</b>	<b>20</b>
<b>2.9. Calidad de aguas</b>	<b>22</b>
<b>2.10 Antecedentes</b>	<b>26</b>
2.11.1 <u>Nacionales</u>	26
2.11.2 <u>Internacionales</u>	29
<b>2.11. Área de estudio</b>	<b>32</b>
2.12.1. <u>Ubicación y superficie</u>	32
2.12.2. <u>Clima</u>	32
2.12.3. <u>Tipo de suelo</u>	33
2.12.4. <u>Vegetación</u>	33
2.12.4. <u>Fisiografía</u>	34
2.12.5. <u>Geología</u>	35
<b>3. METODOLOGÍA</b>	<b>37</b>
<b>3.1. Etapa de Pre-Campo</b>	<b>37</b>
<b>3.2. Etapa de Campo</b>	<b>38</b>
<b>3.3 Etapa Post-campo</b>	<b>40</b>
3.3.1. <u>Determinación de cationes</u>	40
3.3.2. <u>Determinación de aniones</u>	41

3.3.3. <u>Determinación de sílice disuelta</u>	<u>41</u>
3.3.4. <u>Determinación de elementos traza</u>	<u>41</u>
<b>4. <u>Presentación y discusión de resultados</u></b>	<b><u>43</u></b>
<b>4.1. <u>Validación de resultados</u></b>	<b><u>44</u></b>
<b>4.2. <u>Hidrogeoquímica de las aguas</u></b>	<b><u>47</u></b>
4.2.1. <u>Tipos de agua</u>	<u>47</u>
4.2.2. <u>Parámetros fisicoquímicos</u>	<u>50</u>
<u>Conductividad</u>	<u>50</u>
<u>pH</u>	<u>52</u>
<u>SDT</u>	<u>54</u>
4.2.3. <u>Cationes mayoritarios</u>	<u>56</u>
<u>Sodio</u>	<u>59</u>
<u>Potasio</u>	<u>60</u>
<u>Calcio</u>	<u>62</u>
<u>Magnesio</u>	<u>63</u>
4.2.4. <u>Aniones mayoritarios</u>	<u>65</u>
<u>Bicarbonato</u>	<u>67</u>
<u>Sulfato</u>	<u>69</u>
<u>Cloruro</u>	<u>70</u>
<u>Nitrato</u>	<u>71</u>
4.2.5. <u>Sílice disuelta</u>	<u>72</u>
4.2.6. <u>Elementos traza</u>	<u>74</u>
<u>Estroncio</u>	<u>77</u>
<u>Manganeso</u>	<u>78</u>
<u>Zinc</u>	<u>79</u>

<u>Litio</u>	<u>80</u>
<u>Cadmio</u>	<u>81</u>
4.2.7. <u>Relaciones Interelementales</u>	<u>82</u>
<b>4.3. Evaluación de la calidad de las aguas</b>	<b><u>89</u></b>
<b>5. Conclusiones</b>	<b><u>94</u></b>
<b>6. Recomendaciones</b>	<b><u>49</u></b>
<b>7. Bibliografía</b>	<b><u>96</u></b>
<b>APENDICES</b>	<b><u>103</u></b>

# **ACTA**

Aprobado en nombre de la Universidad Central de Venezuela por los Miembros del Jurado Examinador

---

Prof. Ramón Montero

Tutor

---

Prof. Paulino Betancourt

Jurado

---

Prof. Santiago Marrero

Jurado

## AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecerle primeramente a ti Dios que me diste fuerzas cuando más las necesite, que siempre has estado conmigo, jamás me has fallado, tú has sido mi mejor compañero, mi mejor amigo, mi guía y mi camino TE AMO y nunca tendré palabras suficientes para expresar lo que te agradezco, ya que a pesar de fallas, en mis luchas siempre has estado conmigo.....esta fue una gran batalla de muchas y que sin ti jamás hubiera podido conquistar.

A mis padres, mi mita y mi pito que con tanto sacrificio me han ayudado a culminar mi carrera y que con su cariño y dedicación me dieron fuerzas para regalarles este gran logro que comparto con ellos hoy, los adoro y doy gracias a Dios por que ambos pudieron ver este nuestro logro porque es de los tres. Los AMO. A mi familia que directa o indirectamente me han apoyado en esta dura travesía.

A la Universidad Central de Venezuela, por permitirme ser una profesional de una de las mejores universidades del mundo, por formarme no solo como profesional sino por hacer una mejor persona. Al Instituto Ciencias de la Tierra donde he vivido las experiencias más gratas y que además de haberme enseñado me ha enriquecido muchísimo y me hizo enamorar de mi carrera.

A mi tutor, Prof. Ramón Montero, a quien aprecio muchísimo y que con su paciencia y a pesar de las dificultades jamás dudo del éxito de este trabajo, dándome ánimo, gracias muchas gracias. Lo logramos.

A los profesores Tommaso Tossiani y Santiago Marrero que me ayudaron muchísimo, su apoyo fue grandioso, de verdad mil gracias.

A mis hermanos, que aunque no son consanguíneos me acompañaron en este camino ...de muchos que compartiremos, Carlos (F!) te adoro, siempre has estado ahí cuando te necesito siempre he contado con tu apoyo incondicional eres un ser único por eso te quiero y contarás conmigo siempre. Andresito una de las personas más excepcionales y talentosas que he conocido siempre me has dado una mano amiga, te caracterizas por dar por eso Dios te ha colmado y te colmará de grandes bendiciones.

A mis compañeros, Sina, Ender, Joselyn .....lo logramos chicos, lo logramos, fueron los mejores compañeros, les deseo el mayor de los éxitos. Los quiero mucho. A ti Andresito que fuiste como un hermano para mí siempre apoyándome ayudándome mil gracias te quiero muchísimo.

A mis compañeros de la Asociación Geoquímica, donde he aprendido a trabajar en equipo y me ha dejado una de las experiencias mas gratas de la universidad, siempre cuenten con mi apoyo María (mayito), Edgar, Richard, Manuel y aquellos que también compartieron con nosotros Davicito, Khely, Alexmar, Luis Castillo los quiero mucho a todos.

A ti Luis, que estuviste conmigo en la etapa más importante, que me has apoyado tanto, siempre conté contigo en todas mis luchas, te quiero muchísimo eres parte de este sueño, te deseo lo mejor, por creo en tu capacidad de cambiar al mundo, lucha por eso jamás te rindas. Cuenta conmigo siempre estaré ahí.

A mi segunda familia, Sr. Fernando, Angelito, Vilchez, Franco, los adorooooooooooooo muchachos, no se que hubiera hecho sin ustedes, son muy especiales para mí, me dieron animo cuando pensé que no me quedaban fuerzas. Son lo máximo, los aprecio muchísimo son únicos de verdad cuenten conmigo para lo que sea .....hasta para correerrrrrrr jejeje los quiero.

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua es una de las sustancias más nobles que existen en la naturaleza, su importancia radica en la necesidad que tienen los seres vivos de consumir este líquido para sus funciones vitales. Puede presentarse en los 3 estados de la materia líquido, sólido, vapor y conservar su calidad durante largos periodos de tiempo, esto si no es afectada por los procesos de contaminación. No obstante, tanto el crecimiento demográfico asociado a la actividad industrial, como el cambio en las prácticas agrícolas, entre otros, han generado una elevada carga de contaminantes que afectan la calidad de las aguas.

No todos los cuerpos hídricos pueden ser utilizados, el 97,2% del agua está en los océanos y el restante 2,8% de la masa de agua que contiene el planeta corresponde al agua dulce. De ese porcentaje la mayoría, correspondiente a un 2,1%, se encuentra en glaciares, capas perennes de nieve, hielo y permafrost; mientras que un 0,02%, está distribuido en lagos y ríos. Estos últimos a pesar de tener mayor alcance y estar expuestas en la superficie, son más susceptibles a la contaminación de origen natural y antrópica.

En el mismo orden de ideas, el agua subterránea representa el 0,62% del vital líquido en el planeta. Es el porcentaje más elevado en cuanto agua dulce aprovechable se refiere; además debido a que se encuentran debajo de la superficie, están de alguna forma protegidas, lo que la convierte en una importante reserva de agua accesible a los seres humanos.

Sin embargo, en muchos estudios se cuestiona que estos cuerpos hídricos estén completamente protegidos de los contaminantes, puesto que la composición química de las aguas subterráneas puede ser alterada, como consecuencia del agua infiltrada a través de los suelos. Esta al interactuar con el medio poroso, y arrastra por lixiviación cualquier concentración de componentes químicos o desechos químicos presentes en la formación geológica.



En las últimas décadas, el crecimiento demográfico junto con el desarrollo de las actividades urbanas, domésticas y en especial las industriales, se han incrementado considerablemente en la región de Charallave-Paracotos; este proceso expansivo, aunado a la problemática de abastecimiento de agua en la zona, ha llevado a la utilización de pozos de aguas subterráneas para mitigar la escases de este vital líquido. Sin embargo, es importante tomar en cuenta que la calidad de esta agua sea la adecuada tanto para el consumo humano, como para uso industrial y agrícola, según sea el caso.

Debido a lo anteriormente expuesto, este estudio tuvo el propósito de llevar a cabo un estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas de la Cuenca de los Valles del Tuy, específicamente en la región de Charallave-Paracotos, mediante campañas de muestreo que permitieron la captación de muestras de agua de los diversos pozos de aguas subterráneas disponibles y de algunos cursos de aguas superficiales, así como visualizar la posible influencia que las actividades antropicas, pueden tener sobre estos cuerpos hídricos. Asimismo, fue planteado conocer el o los tipos de agua presentes, y los procesos que controlan la composición química de las aguas estudiadas. Además de la evaluación de las calidad de las aguas utilizando la normativa vigente, establecida en el Decreto 1508 (Gaceta Oficial, 2005), que establece las concentraciones límites y parámetros necesarios, para así determinar el uso de cada una de las aguas analizadas.

Para este propósito se plantean los siguientes objetivos generales y específicos:

**Objetivo general:**

- Estudiar hidrogeoquímicamente las aguas subterráneas presentes en la región de Charallave-Paracotos con el propósito de evaluar a través de la composición química, la calidad de estos cuerpos de agua.

**Objetivos específicos**

- Caracterizar las aguas subterráneas a través de la medida de los parámetros fisicoquímicos conductividad y pH; así como por la determinación de las especies químicas  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y sílice disuelta ( $\text{SiO}_2$ ).

- Identificar las facies hidrogeoquímicas presentes así como la distribución espacial de los tipos de aguas, calidad y especies químicas.

- Identificar factores y procesos que controlan la composición química de las aguas de la zona.

## **2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

Esta sección desarrolla algunos conceptos básicos necesarios para entender el origen y comportamiento de las aguas subterráneas, así como los factores y procesos que intervienen y modifican su composición química. Igualmente, es realizada una reseña del funcionamiento de los rellenos sanitarios así como, las consecuencias que este tipo de medida origina si no es bien administrado. También describe de manera general el marco geológico y climático de la zona de estudio.

Finalmente, son discutidos trabajos realizados acerca de estudios hidrogeoquímicos sobre aguas subterráneas, tanto a nivel internacional como nacional.

### **2.1 Aguas subterráneas**

Las aguas subterráneas cumplen un papel importante en el ciclo hidrológico. Según Davis y De Wiest (1971), este es definido como el producto de la evaporación de las aguas, principalmente de los océanos y otros cuerpos hídricos superficiales, que seguidamente es transportada en forma de nubes donde se condensan y caen en forma de precipitaciones, ya sea agua o nieve sobre los continentes; posteriormente por escorrentía superficial, esta agua es llevada nuevamente a los ríos y océanos. Una parte del agua es infiltrada a través de los suelos que por escorrentía subterránea llega igualmente a los océanos, creándose de esta manera una corriente de agua bajo la superficie que contribuye en gran porción a la existencia de las aguas subterráneas.

Drever (1997) señala que la infiltración dependerá que la permeabilidad y porosidad de la roca o suelo sean favorables para su transporte y almacenamiento. En ese sentido, puede agregarse que una roca de grano grueso como las areniscas, constituyen un buen reservorio, a diferencia de una limolitas que poseen alta porosidad y baja permeabilidad (Pérez, 2004).

Las aguas subterráneas representan el mayor porcentaje de agua dulce que puede ser aprovechable para los seres humanos, constituyendo alrededor del 0,62% del total del agua contenida en la Tierra (tabla 1); por ello la trascendencia económica de este recurso a nivel mundial es enorme (Davis y De Wiest, 1971).

Debido a la importancia que tienen las aguas subterráneas en la sociedad, por su uso tanto en actividades agrícolas, industriales y domésticas, surge el empeño por el estudio de su composición y el conocimiento de su ubicación; en ese sentido, en los últimos años se ha despertado la inquietud por su preservación, ya que ha sido demostrado que a pesar de los beneficios que ofrecen estas aguas, no están exentas de ser afectadas por las actividades antrópicas y ser contaminadas.

Las razones por las que las aguas subterráneas son preferidas a las aguas superficiales son enumeradas por los autores Davis y De Wiest, (1971), de la siguiente manera:

- a) No presenta generalmente organismos patógenos, por ello no es necesario que sea tratada previamente a los usos industriales y domésticos.
- b) La temperatura de las aguas subterráneas suele ser constante.
- c) No posee turbidez ni coloración.
- d) La composición química permanece relativamente constante.
- e) Los volúmenes de aguas son superiores en las aguas subterráneas que en aguas superficiales, y por lo tanto no son tan afectadas por las sequías.
- f) La contaminación radioquímica y biológica en estas aguas es difícil.
- g) La cantidad de agua almacenada por la naturaleza durante largos periodos de tiempo de recarga, en algunas regiones del mundo puede significar el único recurso que asegure el abastecimiento de agua en caso de no poder contar con los cuerpos hídricos superficiales.

**Tabla 1. El agua en el mundo** (Davis y De Wiest 1971)

<i>Tipo de agua</i>	<i>Porcentaje agua total</i>
<b><i>Aguas Superficiales</i></b>	
<i>Lagos de agua dulce</i>	<i>0,009</i>
<i>Lagos salados y mares interiores</i>	<i>0,008</i>
<i>Almacenamiento temporal en ríos y canales</i>	<i>0,0001</i>
<b><i>Aguas Subterráneas</i></b>	
<i>Aguas Vadosas (incluida la humedad del suelo)</i>	<i>0,005</i>
<i>Agua subterránea almacenada hasta la profundidad de 1 Km</i>	
<i>(algunas de estas agua son saladas)</i>	<i>0,33</i>
<i>Agua subterránea más profunda (muy salada e im potable)</i>	<i>0,29</i>
<b><i>Otras Aguas</i></b>	
<i>Casquetes polares y glaciares</i>	<i>2,15</i>
<i>Atmósfera</i>	<i>0,001</i>
<i>Océanos</i>	<i>.. 97,2</i>

## **2.2 Ambiente subterráneo**

En el subsuelo son reconocidos tres ambientes físicos característicos, donde el agua puede encontrarse como agua que circula libremente o también puede estar retenida en las estructuras cristalinas. Estas zonas son: zona no saturada, franja capilar y zona saturada (Davis y De Weist 1971). La figura 1 muestra de forma esquemática la distribución de estas zonas en el perfil del suelo.

### **2.1.2. Zona no saturada:**

Davis y De Weist (1971) definen la zona saturada, como la porción de subsuelo ubicada por encima del nivel freático, donde los espacios existentes están contenidos de agua y aire.

El principal proceso que controla la concentración de iones mayoritarios, minoritarios y compuestos orgánicos en aguas subterráneas, es la transferencia de masa. Entre las principales reacciones que ocurren en esta zona están la reacciones ácido débil–ácido fuerte, intercambio catiónico, oxidación de minerales de azufre, precipitación y disolución de minerales de yeso, así como la disolución y redistribución de gases (Domenico y Shawartz 1990).

Davis y De Weist (1971) y Domenico y Shawartz (1990) señalan que existen otras reacciones importantes asociadas a la materia orgánica como la disolución, oxidación y acomplejamiento de metales poco solubles.

### **2.1.3 Franja capilar:**

Esta franja está ubicada en la parte más baja de la zona no saturada en contacto con la zona saturada. Puede variar dependiendo de los cambios en el nivel freático y el caudal de recarga. Puede señalarse además, que como producto de la interacción existente entre las moléculas de agua y las partículas del suelo, debido a tensión superficial del agua, se crea una presión de agua de poro negativa con

respecto a la presión atmosférica, resultando la atracción del agua desde la zona saturada hacia la parte inferior de la no saturada.

#### 2.1.4 Zona saturada:

Esta zona comienza desde el nivel freático hacia abajo definida por la presión de agua de poro, donde esta presión es igual a la presión atmosférica. En esta zona los poros están llenos totalmente del agua que proviene de la infiltración de la misma en los suelos.

De la Ville (1988) describe que la infiltración en los suelos está controlada por una serie de factores como son la intensidad de las precipitaciones y la duración, tipo de suelo y condiciones de humedad. Por otro lado, Custodio y Llamas (1976) clasifican estos factores en dos grandes grupos: el primero definido por las características del terreno, donde es incluida la compactación natural, producto del tránsito e incluso por la generada por la superficie que se encuentra expuesta al choque de las gotas de lluvia, lo que genera una reducción en la penetración del agua, disminuyéndose así la capacidad de infiltración; el segundo grupo es referido a las características del flujo que percola a través de la formación, que en este caso es agua. Igualmente, la temperatura del agua que afecta la viscosidad y por tanto la facilidad con la que es infiltrada en los suelos; así como la concentración de sales, que favorece la formación de flóculos con los coloides del suelo, disminuyendo la capacidad de infiltración.

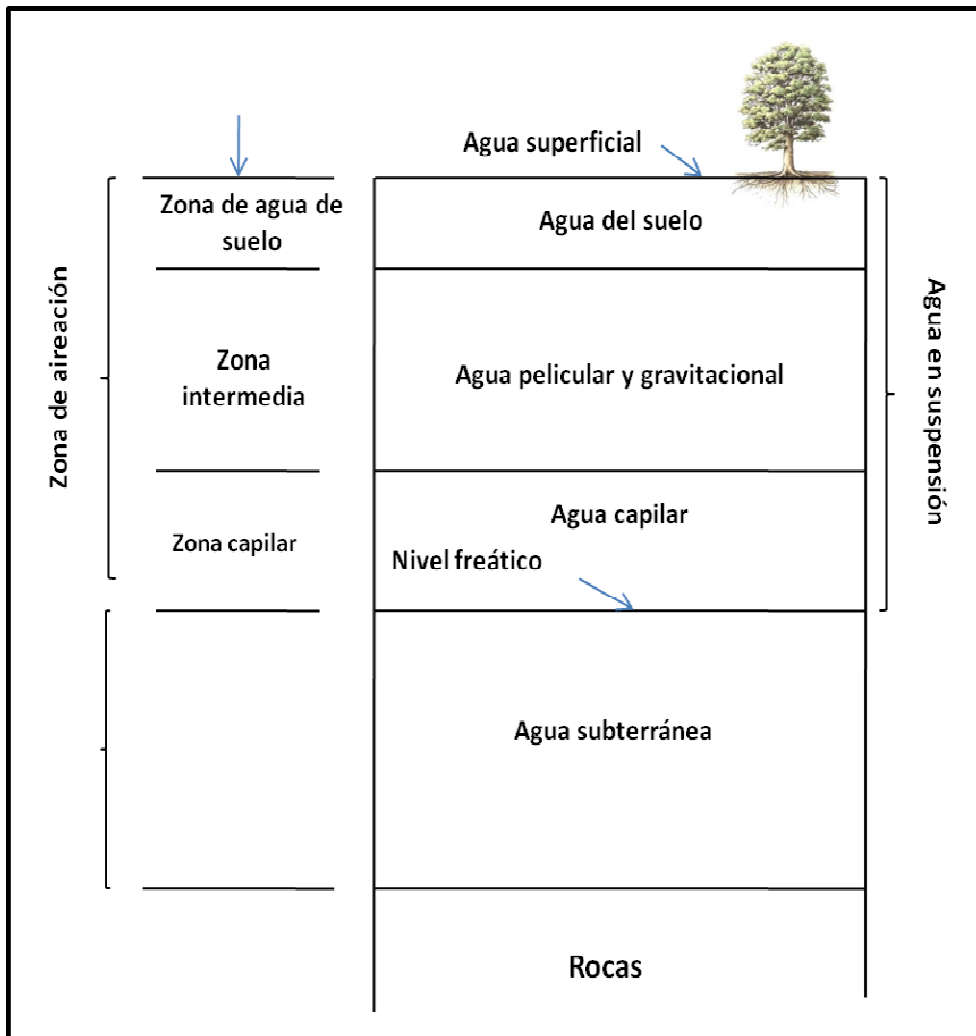


Figura 1. Divisiones del subsuelo donde está presente el agua subterránea.

(Davis y De Wiest, 1971).



## 2.3 Composición química de las aguas subterráneas

La composición química de las aguas subterráneas proporciona información importante acerca de procesos como la interacción agua-roca, así como de la influencia antrópica, entre otros (Custodio y Llamas, 1976). Según Davis y De Wiest, (1971) la composición química de las aguas subterráneas determina el fin para el cual será destinada esta agua, vale señalar, su calidad.

La mayoría de las especies químicas presentes en las aguas subterráneas, están en estado iónico, cuya concentración dependerá de una serie de factores, entre los que destaca la litología. Entre las especies principales o mayoritarias pueden ser nombradas:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y sílice disuelta ( $\text{SiO}_2$ ). Para entender el origen de estas especies en las aguas subterráneas, seguidamente son descritas algunas de las características resaltantes de cada una de ellas.

El ión sodio ( $\text{Na}^+$ ), muy soluble y difícil de precipitar, proviene principalmente de la hidrólisis de los feldspatos, feldspatoides y otros silicatos que lo contienen; así como también, por lavado de sedimentos de origen marino a través del proceso de cambio de bases con arcillas del mismo tipo. Localmente puede proceder de la disolución de evaporitas como la sal gema ( $\text{NaCl}$ ) o sulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Custodio y Llamas 1976).

El principal proceso de movilización del  $\text{Na}^+$  en las aguas ocurre a través de intercambio iónico, el cual es reversible dependiendo de la dirección del intercambio y de la concentración relativa de los dos medios en contacto. Según Davis y De Wiest (1971) en las zonas donde existe un índice de pluviosidad alto y las aguas subterráneas estén en contacto con litologías ígneas y metamórficas, la concentración de sodio en las aguas puede variar entre 1 y 20 mg/L.

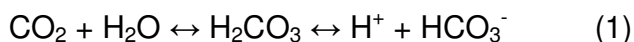
Por su parte, el ión potasio ( $K^+$ ) posee una alta solubilidad al igual que el  $Na^+$ , por lo que no puede ser movilizadado del agua, sino a través de intercambio iónico o precipitación producto de una intensa evaporación y también por fenómenos de selección (Davis y De Weist, 1971).

La presencia de el ión  $K^+$  en las aguas, es debido al ataque por procesos de meteorización de minerales como la ortosa y otros silicatos, no obstante que frecuentemente es aportado en baja proporción debido a la resistencia que presentan los minerales de K. Otra fuente significativa es la que resulta de la disolución de sales potásicas como la silvinita, entre otros.

Igualmente, una fuente adicional, aunque su aporte no sea significativo, corresponde al potasio asociado con las aguas meteóricas. Asimismo, ha sido reportada la presencia de este ión en aguas subterráneas existen pruebas de este ión asociado con actividad antrópica como la industrial, minera y agrícola (Custodio y Lamas, 1976).

Por otro lado, Custodio y Lamas (1976) señalan que el ión calcio ( $Ca^{2+}$ ) tiene su origen en las aguas subterráneas esencialmente por disolución de calcita, dolomita, yeso, anhidrita y otros silicatos cálcicos; así como por la disolución de cemento cálcico de algunas rocas sedimentarias. También puede estar presente en las aguas meteóricas, que luego de infiltradas a través de suelos salinos, alcanzan los niveles acuíferos.

La movilidad del calcio depende de la estabilidad del equilibrio de carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ) y bicarbonatos ( $HCO_3^-$ ), donde los parámetros que condicionan este equilibrio son el pH y la presión parcial de  $CO_2$ . Si el pH aumenta, la relación de  $CO_3^{2-}$  y  $HCO_3^-$  aumenta, entonces comenzará a precipitar el carbonato de calcio; ahora si la concentración de  $CO_2$  en el agua es muy alta, el carbonato se disocia hasta que retorna al equilibrio (Custodio y Lamas, 1976). Las reacciones que corresponden al equilibrio  $CO_2$  y  $H_2O$  son las siguientes:





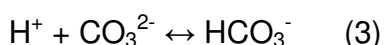
Asimismo, el ión magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) al igual que el  $\text{Ca}^{2+}$ , proviene de la disolución de calizas dolomíticas y dolomías, ricas en  $\text{Mg}^{2+}$ , así como por la hidrólisis de silicatos magnésicos y ferromagnésicos ricos en  $\text{Mg}^{2+}$ , altamente susceptibles a la meteorización. Localmente, la fuente puede ser por lixiviación de rocas evaporíticas magnésicas o por mezclas con agua de mar (Custodio y Lamas 1976).

De los aniones presentes en las aguas subterráneas, el más importante es el ión cloro ( $\text{Cl}^-$ ). Este puede proceder por el lavado de terrenos de origen marino ó de aguas connatas fósiles, estas últimas aportan cantidades importantes de este ión. También pueden estar presentes por concentración en el terreno a partir del de agua de lluvia, que durante los eventos de evapotranspiración permiten la precipitación de sales y por mezcla con agua marina. (Custodio y Lamas, 1976).

Las aguas subterráneas de poca profundidad en regiones lluviosas, contiene un promedio de 30 mg/L; mientras que en regiones donde la evaporación es intensa como en zonas áridas, las concentraciones pueden llegar a 1000 mg/L (Davis y De Weist, 1971).

Los iones carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) tienen su fuente principal en la disolución del  $\text{CO}_2$  atmosférico o del suelo (Custodio y Lamas, 1976).

Debe resaltarse que el pH de las aguas subterráneas está controlado principalmente por la presencia de los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , aunque pueden estar presentes otras especies como los hidróxidos y los silicatos en solución; sin embargo son estas especies las que dominan y son responsables en gran parte de la alcalinidad de las aguas. La disociación de estas especies ocurre a un pH mayor de 8,2, cuando existen valores menores a este los iones de  $\text{CO}_3^{2-}$  se asocian al hidrógeno para dar lugar a los iones  $\text{HCO}_3^-$ ; igualmente, cuando el pH es menor a 4,5 los iones  $\text{HCO}_3^-$  pasan a  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Davis y De Weist, 1971), como lo describen las siguientes ecuaciones:





La principal fuente del ión sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) en las aguas subterráneas está asociada con la disolución de yeso, anhidrita en terrenos yesíferos; así como durante el lavado por aguas, de terrenos formados en condiciones de aridez o en ambiente marino. Otra fuente de este anión puede ser atribuido al igual que el  $\text{Cl}^-$  por concentración del agua de lluvia en los suelos durante los eventos de evaporación (Custodio y Lamas, 1976). Sin embargo, la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  puede disminuir al ser afectado por la acción de bacterias sulfato-reductoras que liberan  $\text{H}_2\text{S}$  por medio de la oxidación de compuestos orgánicos (Davis y De Weist, 1971).

La sílice disuelta ( $\text{SiO}_2$ ), a pesar de ser uno de las especies más abundantes en la corteza terrestre, debido a la baja solubilidad que presentan la mayoría de los silicatos, ocupa el cuarto o quinto lugar entre las más abundantes en las aguas subterráneas, por esta razón las concentraciones de  $\text{SiO}_2$  están entre 5 y 40 mg/L (Davis y Weist, (1971); Hem, (1985)).

Por otra parte, el nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) es un anión mayoritario frecuentemente asociado a la deposición ácida y a la actividad antrópica. Este ión es absorbido por las plantas en las áreas donde la vegetación es abundante. Cuando estas condiciones cambian, el ión  $\text{NO}_3^-$  se comporta como un anión móvil debido a su alta solubilidad (Drever, 1997).

El origen del  $\text{NO}_3^-$  es esencialmente biogénico producto de procesos de nitrificación natural (legumbres) y descomposición de la materia orgánica. Este puede ser reducido a  $\text{N}_2$  o  $\text{NH}_4^+$  en ambientes reductores (Custodio y Lamas, 1976). No obstante, es conocido el hecho de que las descargas de  $\text{NO}_3^-$  en drenajes y pozos ha aumentado considerablemente debido a las actividades antrópicas (Jordan et al., 1997). Ha sido estudiado por diversos autores, la correlación existente entre las actividades antrópicas, así como la aplicación de fertilizantes y abonos ricos en nitrógeno con la contaminación de las aguas tanto superficiales como subterráneas (Tarits, 2006).

Puckett (1994) señala que el  $\text{NO}_3^-$  es un contaminante de especial preocupación debido a su alto índice de lixiviación en suelo, teniendo como sus principales fuentes las aguas residuales y el uso indiscriminado de fertilizantes. Debido a las incidencias que ha tenido en la salud la presencia de esta especie, se ha establecido un máximo de 10mg/L de nitrato en las aguas para consumo (EPA, 2002; Decreto Presidencial 1508, Gaceta Oficial 2005).

Existen otros elementos minoritarios ó también llamados elementos traza, que pueden estar presentes en las aguas subterráneas. La mayoría de estas especies químicas están asociadas a los elementos mayoritarios presentes en las rocas, por su afinidad geoquímica. Sin embargo, algunos de estos elementos pueden ser introducidos al medio acuoso por actividades antrópicas. De manera natural o inducida, se ha demostrado que varios de estos elementos en su mayoría metales son nocivos para la salud. Organizaciones mundiales y estatales se han dedicado a su estudio y a establecer los límites permitidos en aguas subterráneas, para que estas sean aptas para el consumo. Algunos de estos elementos son el Cr, Zn, Fe, Cu y Cd, entre otros (Rodríguez, 2001).

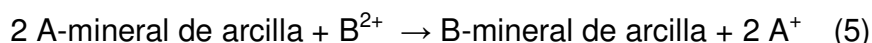
## **2.4. Procesos que modifican la composición química de las aguas subterráneas.**

Existen diversos procesos que conllevan a la modificación en la composición química de las aguas, muchas veces sin apenas variar el total de miliequivalentes disueltos (Custodio y Lamas, 1976). A continuación serán descritos algunos de los fenómenos modificadores de la composición más importantes, reportados en la literatura.

### **2.4.1. Intercambio iónico**

Afecta principalmente los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  así como al  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  y  $\text{Sr}^{2+}$ ; este proceso ocurre en especial en los minerales de arcilla que poseen una alta capacidad de quimisorción (Custodio y Lamas, 1976).

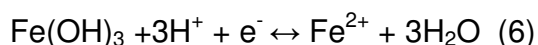
Según Drever (1997) señala que una de las reacciones de intercambio catiónico más comunes en las aguas subterráneas, es del intercambio entre iones monovalentes e iones divalentes. Este proceso es reflejado de manera general en la siguiente ecuación:



#### 2.4.2. Fenómenos de oxido-reducción

Los fenómenos de oxido-reducción están controlados principalmente por el Eh, el pH, la presión y la temperatura. Durante este fenómeno, la composición de las aguas puede cambiar mediante procesos de disolución o precipitación de ciertos iones en las aguas que pueden estar presentes en diferentes estados de valencia que dependiendo del estado óxico o anóxico, llevaría a que la especie tienda a oxidarse o reducirse (Custodio y Llamas, 1976).

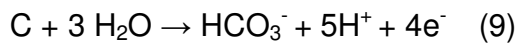
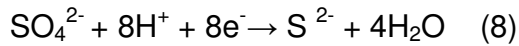
Los fenómenos también llamados redox, son de especial importancia particularmente en relación a la solubilización de hierro y manganeso, que pueden ser disueltos con facilidad en medio reductores; mientras que, en medios oxidantes precipita con facilidad. Las reacciones 6 y 7 describen el proceso de disolución del Fe y el Mn.



#### 2.4.3. Reducción de sulfatos

En ambientes reductores, la presencia de materia orgánica puede ser precursora de una de las reacciones de importancia en aguas subterráneas, es la que corresponde a la reducción de sulfatos, frecuentemente catalizada por bacterias sulfatoreductoras. Este proceso consiste en el paso de ión sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) a especies donde tiene un estado de oxidación menor, como  $\text{S}^{2-}$  o  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (Custodio y Llamas, 1976).

Las reacciones simplificadas describen que este proceso, son mostradas a continuación:



#### 2.4.4. Proceso de disolución y precipitación de minerales

Con el incremento del tiempo de contacto del agua con la litología circundante, esta puede ir disolviendo más sales hasta alcanzar el equilibrio. No obstante, es importante destacar que el aumento de concentración en las aguas permite la disolución de nuevas cantidades de sales que estaban saturadas a consecuencia del aumento de la fuerza iónica (Custodio y Llamas, 1976).

Esta velocidad de disolución se incrementa si la cantidad de poros presentes en la roca es elevada; por ello, las rocas permeables por porosidad cedan más sales que las permeables por fracturación (Custodio y Llamas, 1976).

Por su parte, la concentración por evaporación ocurre la mayoría de las veces en acuíferos de baja profundidad donde actúa directamente la evapotranspiración o en ciertos acuíferos profundos en los que existe aporte de gases calientes procedentes de emanaciones volcánicas o fugas de vapor (Custodio y Llamas, 1976).

### **2.5. Factores que controlan la composición de las aguas subterráneas**

La composición química de las aguas subterráneas está controlada por diversos factores entre los que figura la litología, el clima y la topografía, así como las actividades antrópicas.

#### 2.5.1. Litología

Las aguas subterráneas al evolucionar a través de una determinada formación geológica, adquiere las especies solubles que se encuentran tanto en los suelos como de las rocas circundantes al acuífero (Fetter, 1994).

Tarbuck y Lutgens (1999) señalan que la disolución de minerales ocurre cuando el agua entra en contacto y altera la fuerza de atracción que existe en la red cristalina del mineral, debido a la polaridad que presenta el agua. Especies solubles como el  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , debido a que se encuentran débilmente retenidas en la estructura cristalina, al ser lixiviados por el agua dejan en la superficie del mineral un esqueleto cristalino resistente que impide el progreso de la disolución protegiendo así en interior de los cristales.

#### 2.5.2. Clima

Las variaciones climáticas también pueden afectar la concentración de las aguas subterráneas, un ejemplo es el aumento de la salinidad en los suelos. Este proceso ocurre cuando la evapotranspiración es mayor que la recarga y las sales aportadas por las lluvias se concentran en los suelos. Por otro lado, el aumento de las precipitaciones atmosféricas, trae como consecuencia el incremento de la infiltración del agua en los suelos, seguido del aumento de la capacidad de disolución de estas sales, que luego son transportadas al acuífero (Custodio y Llamas, 1976).

#### 2.5.3. Topografía

Este factor condiciona directamente tanto la escorrentía superficial como subterránea, así como las zonas de carga y de descarga. Esto puede ilustrarse a través de sistemas de flujos subterráneos locales y regionales, con líneas de corrientes que difieren notablemente unas de otras, en cuanto a recorrido y profundidad (Custodio y Llamas, 1976).

#### 2.5.4 Actividad antrópica

La contaminación de las aguas subterráneas ha contribuido con el decaimiento de este importante recurso, constituyendo una constante amenaza a las poblaciones que se benefician de él (Rodríguez, 2001).

Uno de los orígenes más comunes en la contaminación de las aguas subterráneas son las aguas servidas, que tienen como fuentes a las fosas sépticas, a



los sistemas de alcantarillados inadecuados o rotos, y a los fertilizantes. Estos se constituyen en la principal fuente de la carga de sólidos disueltos, metales pesados, compuestos orgánicos y otras especies contaminantes como el  $\text{NO}_3^-$ , que por infiltración pueden llegar los acuíferos. (Puckett 1994; Tarbuck y Lutgens, 1999)

## **2.6. Clasificación de las aguas subterráneas según su origen**

White (1957) señala que las aguas subterráneas pueden ser clasificadas según su origen en aguas meteóricas, connatas o fósiles, magmáticas, marinas, metamórficas y juveniles.

### **2.6.1. Meteóricas**

Son aquellas aguas que han estado recientemente en contacto con el ciclo hidrológico. Estas son derivadas de la lluvia, nieve e inclusive a partir de cuerpos de agua superficiales que percolan hacia el acuífero. Generalmente poseen baja concentración iónica, controlada principalmente por las formaciones geológicas a través de la cual percola el agua hasta alcanzar al acuífero (White 1957).

### **2.6.2 Connatas**

Representan las aguas que han sido atrapadas en el terreno durante largos periodos de tiempo que puede sobre pasar los miles de años. Por lo general son aguas con una salinidad bastante alta pues han estado en contacto con el terreno por tiempo prolongado (Custodio y Llamas, 1976).

### **2.6.3. Magmáticas**

Se desprenden de las emisiones de lava, gases volcánicos entre otros, con concentraciones relativamente elevadas de Li,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiO}_2$ , B, S y  $\text{CO}_2$ , mientras que poseen baja concentración de  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y nitrógeno combinado (White, 1957).

### **2.6.4. Marinas:**

Corresponden a las aguas de mar que han invadido recientemente terrenos costeros, en composición son similares a las aguas de mar, quizás con mayor dureza y composición isotópica similar (Custodio y Llamas, 1976).

#### 2.6.5. Metamórficas

Son aquellas desprendidas de sedimentos en proceso de metamorfismo suelen tener concentraciones elevadas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{HCO}_3^-$  y B (Custodio y Llamas, 1976).

#### 2.6.6. Juveniles

Proceden del interior de la Tierra sin haber estado antes en superficie, contienen elevadas concentraciones de tritio, lo que ayuda en cierta forma a diferenciarlas de las aguas meteóricas (Custodio y Llamas, 1976)

### 2.7. Clasificación de las aguas subterráneas según la concentración de sólidos disueltos totales (SDT)

Atendiendo a la concentración de SDT en las aguas, Davis y De Weist (1971) establecieron una clasificación en base a intervalos. Las aguas dulces poseen una concentración que oscila entre no detectado y 1000 mg/L, mientras que las aguas salobres se ubican en un intervalo de 1000 a 10000 mg/L; por su parte, las aguas saladas van de 10000 a 100000 mg/L y finalmente, las salmueras poseen más de 100000 mg/L; esta clasificación puede apreciarse en la tabla 2.

**Tabla 2. Clasificación de las aguas subterráneas según la concentración de SDT (Davis y De Weist 1971).**

Intervalo de concentración de SDT mg/L	Tipos de aguas
0 - 1000	Agua dulce
1000 - 10000	Agua salobre

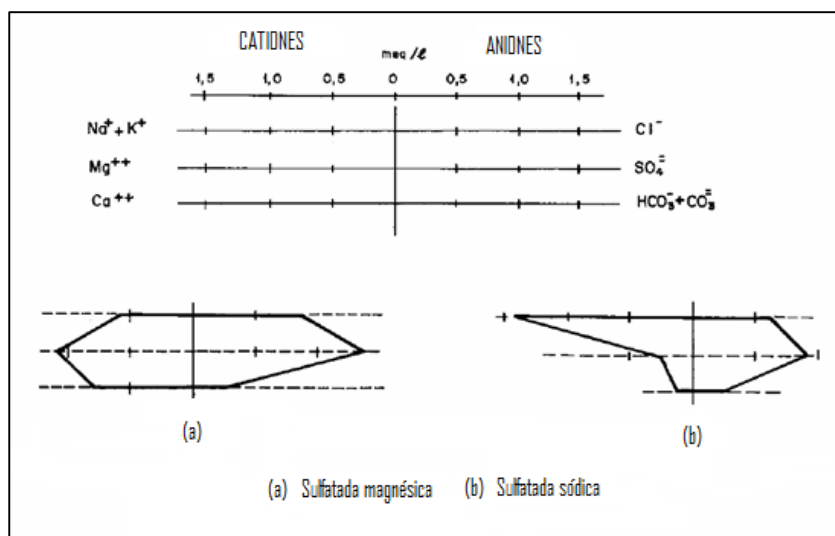
10000 - 100000	Agua salada
> 100000	Salmuera

## 2.8. Clasificación de las aguas subterráneas según su composición química

Los sistemas de clasificación química de las aguas subterráneas desarrollados en geoquímica, están basados en la concentración de las especies catiónicas y aniónicas  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . Estos sistemas usan estas especies para generar figuras y diagramas que permiten de manera rápida, clasificar las aguas, determinar su origen, identificar los procesos asociados y la evolución geoquímica, entre otros.

En este orden de ideas, Stiff (1951) diseñó una representación gráfica que permite identificar los tipos de aguas según su composición y comportamiento, esto mediante la generación de figuras características.

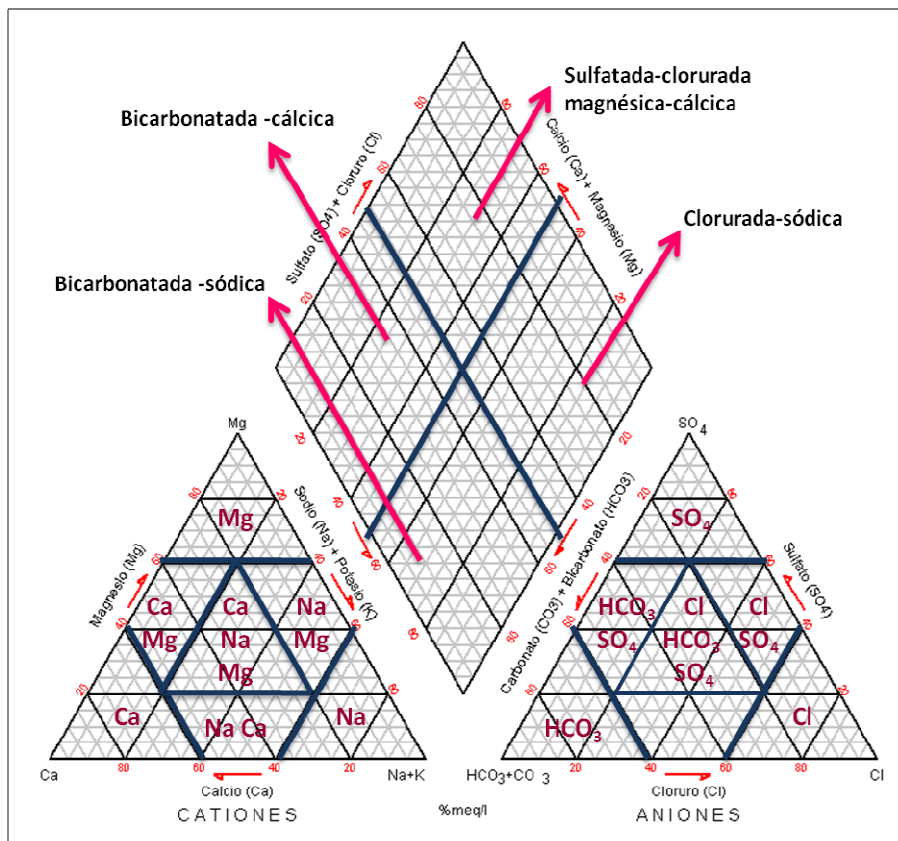
El diagrama consiste en la construcción de semirrectas convergentes o paralelas proporcionales a cada ión, que al unir los extremos generan un polígono. Sobre cada semirrecta, es tomado un solo ión que puede ser un catión y un anión simultáneamente. La forma de la figura resultante identifica el tipo de agua y el origen (Custodio y Llamas, 1976). En la figura 2, son mostrados algunos diagramas de Stiff característicos.



**Figura 2. Diagramas de Stiff modificado de Custodio y Llamas, (1976)**

Piper (1944) fue uno de los pioneros en clasificar las aguas tanto superficiales como subterráneas de acuerdo a su composición química; para ello, desarrolló un sistema gráfico que ayuda a identificar el tipo de agua, dilucidar procesos como mezcla de distintos cuerpos de agua, interacción agua-roca y procesos de contaminación.

Este sistema denominado diagrama de Piper, mostrado en la figura 3, consiste en dos diagramas triangulares que representan en porcentaje de meq/L, los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , respectivamente. También consta de un romboedro central, donde por extrapolación se proyectan las representaciones de estos iones de cada triángulo, permitiendo expresar el carácter químico del agua, en función de sus concentraciones.



### **Figura 3. Diagrama de Piper modificado de Piper (1944)**

#### **2.9. Calidad de las aguas subterráneas**

A los fines de orientar el uso o reuso del agua, así como para clasificar los cuerpos de agua, se establecen los criterios de calidad atendiendo al Decreto 883, publicado en Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5.021 Extraordinario, de fecha 11 de octubre de 1995. Los usos asociados a las aguas están definidos según la calidad que poseen las mismas. Los parámetros de calidad se encuentran descritos en el Apéndice E.

En el Decreto Presidencial 883, (Gaceta Oficial, 1995), se establece la normativa para la clasificación y calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos en el territorio nacional. Bajo esta norma son establecidos 7 tipos de aguas:

**Aguas tipo 1:** Estas aguas están destinadas al uso doméstico y al uso industrial que requiera de agua potable, siempre que ésta forme parte de un producto o sub-producto destinado al consumo humano o que entre en contacto con él (ver tabla 3 para valores de referencia). Este tipo de aguas es clasificado a su vez en 3 subtipos:

- ✓ Subtipo 1A: Desde el punto de vista sanitario pueden ser reutilizadas de manera potable simplemente al añadir desinfectantes.
- ✓ Subtipo 1B: Desde el punto de vista sanitario pueden ser reutilizadas de manera potable mediante tratamientos de coagulación, filtración y cloración.
- ✓ Subtipo 3B: Desde el punto de vista sanitario pueden ser reutilizadas de manera potable por procesos no convencionales de potabilización.

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

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

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

**Aguas tipo 4:** Aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia. Esta agua a su vez se dividen en:

- ✓ Subtipo 4A: Aguas aptas para el contacto humano total
- ✓ Subtipo 4B: Aguas aptas para el contacto humano parcial

**Aguas tipo 5:** Aguas para uso industrial que no requieran ser potable.

**Aguas tipo 6:** Aguas utilizadas a la navegación y generación de energía.

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

**Tabla 3. Parámetros establecidos para las aguas. Tomado del Decreto Presidencial 1508, versión 2005.**

<b>Especie/ parámetro</b>	<b>Clase 1</b>	<b>Clase 2</b>	<b>Clase 3</b>	<b>Clase 4</b>
<b>Bicarbonato</b>	<370	370	370	>370
<b>Cadmio</b>	0,003	0,003	0,005	0,01
<b>Calcio</b>	200	200	200	>200
<b>Carbonatos</b>	<5	5	5	>5
<b>Cloruros</b>	300	250	250	>250
<b>Magnesio</b>	70	70	70	>70
<b>Manganeso</b>	0,1	0,2	0,2	>0,2
<b>Nitrógeno</b>	10	10	>10	>10
<b>pH</b>	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5	3,8 - 10,5
<b>Sodio</b>	140	140	140	>140
<b>SDT</b>	1300	1300	1300	>1300
<b>Sulfatos</b>	340	340	340	>340
<b>Zinc</b>	5	5	5	5
<b>Potasio</b>	<20	20	20	>20

El Decreto Presidencial 1508 (Gaceta Oficial, 2005), en el artículo 10, clasifica las aguas de acuerdo al uso que va dársele a cada uno de los tipos de agua. Siguiendo los parámetros de calidad, esta clasificación puede observarse en la tabla 4.

**Tabla 4. Tipo de aguas y sus usos asociados. Tomado del Decreto Presidencial 1508 en su versión 2005.**

<b>Tipo de agua</b>	<b>Usos asociados</b>
<b>EXCELENTE O CLASE 1</b>	Fuente de abastecimiento previo acondicionamiento para uso doméstico, protección de las comunidades hidrobiológicas, recreación de contacto total, riego de hortalizas y legumbres consumidas en crudo y frutas sin remoción de piel, riego de cultivos arbóreos, cereales y de forraje, cría natural o intensiva (acuicultura) de especies destinadas a la alimentación humana; abrevadero de animales; armonía paisajística; comercio y navegación; industrial.
<b>MUY BUENA O CLASE 2</b>	Fuente de abastecimiento previo acondicionamiento para uso doméstico, protección de las comunidades hidrobiológicas, recreación de contacto total, riego de hortalizas y legumbres consumidas en crudo y frutas sin remoción de piel, riego de cultivos arbóreos, cereales y de forraje, cría natural o intensiva (acuicultura) de especies destinadas a la alimentación humana; abrevadero de animales; armonía paisajística; comercio y navegación; industrial.
<b>BUENA O CLASE 3</b>	Fuente de abastecimiento previo acondicionamiento para uso doméstico, recreación de segundo contacto, riego de cultivos arbóreos, cereales y de forraje, cría natural o intensiva (acuicultura) de especies destinadas a la alimentación humana; abrevadero de animales; armonía paisajística; comercio y navegación; industrial.
<b>ACEPTABLE O CLASE 4</b>	Armonía paisajística; comercio y navegación; industrial.



## 2.10. Antecedentes

Seguidamente, son citadas una serie de referencias tanto nacionales, como internacionales, referidas a estudios hidrogeoquímicos, con el propósito de visualizar el estado actual de esta área del conocimiento.

### 2.10.1 Nacionales

**Ramírez (1991)** realizó un estudio hidrogeoquímico en la cuenca hidrográfica del Río Tuy, para cuantificar el transporte de elementos C, S, N, P, Pb y Zn por el río Tuy al mar Caribe; así como para conocer el grado de fraccionamiento durante el transporte de acuerdo al origen; asimismo, determinó la forma de transporte (disuelto y suspendido) y naturaleza química de estas especies. Los resultados correspondientes al transporte específico de origen antrópico, fueron obtenidos por diferencia entre el total transportado por el río Tuy y el transporte de origen natural. Los datos recolectados son provenientes de la desembocadura del río para cada elemento fraccionado por su forma de transporte, naturaleza química y por su origen. En general, a través de esta investigación se logró determinar que del transporte total para cada elemento, las fuentes antrópicas exceden a las naturales, siendo los elementos de N, Pb y P los que presentan el mayor grado de alteración en su abundancia natural.

Así mismo, **Crespo (2000), Ramón y Rivera (2001) y Kassabji (2002) Martínez (2003) y Luna (2006)** realizaron un estudio hidrogeoquímico para determinar los valores de contribución de los cationes y aniones mayoritarios en aguas subterráneas provenientes de diversas zonas en la cuenca del Lago de Valencia, con el fin de estudiar la distribución espacial de dichas especies, conocer cuáles son los factores que controlan la composición química de estas aguas y proponer métodos de remediación catalíticas para especies contaminantes como nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Estos investigadores concluyeron, llegaron a la conclusión de que los procesos que controlan la composición química de estas aguas son principalmente la

interacción agua-roca, especialmente la precipitación y/o disoluciones de minerales como calcita, yeso y algunos aluminosilicatos. No obstante, otros factores relacionados con actividades antrópicas como la agricultura y la industrialización, han incorporando agentes contaminantes que cambian la composición original de las aguas.

Por su parte, **Ayala (2006)** realizó un estudio de la calidad de las aguas en 36 muestras subterráneas de región de Santa Ana, Península de Paraguaná, Edo. Falcón, Venezuela, con el fin de establecer la composición química; para ello seleccionó un conjunto de muestras que fueron previamente estudiadas en el año 1973. Los datos fueron proporcionados por el M.A.R.N., los cuales suministraron información de los parámetros fisicoquímicos pH y la conductividad eléctrica, así como la concentración de las especies químicas  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y sílice disuelta  $\text{SiO}_2$  de las muestras de agua, así como la ubicación de los pozos muestreados. La variación de la concentración de las especies, junto con su distribución espacial y el diagrama de Piper le permitió a Ayala (2006) caracterizar geoquímicamente las aguas subterráneas. En este sentido, esta autora señala que en la región de Santa Ana, el 6% de las muestras son consideradas de buena calidad y aptas para el consumo humano de acuerdo a la normativa vigente (decreto N° 883), gaceta oficial N° 5021 (1995). El 94% restante de las muestras tienen altas concentraciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , considerándose de baja calidad. Los tipos de aguas dominantes en las región fueron  $\text{Na}^+-\text{Cl}^-$ , asimismo detectó aguas del tipo  $\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-$  ó  $\text{Mg}^{2+}-\text{Cl}^-$  y apenas dos muestras fueron clasificadas como  $\text{Ca}^{2+}-\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^-$ . Finalmente, concluyó que los procesos que controlan la composición química de las aguas subterráneas de la región, está fuertemente influenciada por el clima árido reinante en la zona, la interacción del agua con el material del acuífero, las actividades antrópicas y el factor asociado con la historia geológica de la región.

**Figueras (2007)** estudió hidrogeoquímicamente 27 muestras de aguas subterráneas provenientes de los sectores Chigüichigüi y sur del sistema de riego del Río Guárico (SRRG), con el propósito de identificar de los tipos de aguas y los procesos que pudieran estar cambiando la composición química de este importante

acuífero, el cual es explotado para el riego de sembradíos de arroz en la dicha zona. Los resultados obtenidos por Figuera (2007) mediante el análisis químico y el empleo de las técnicas analíticas apropiadas para determinar las especies químicas  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y sílice disuelta  $\text{SiO}_2$ , le permitió identificar tres tipos de aguas, a saber: bicarbonatadas magnésicas ( $\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ ), bicarbonatadas sódicas ( $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ ) y aguas tipo sulfatadas cálcico-magnésicas ( $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ ); asimismo determinó los principales procesos que gobiernan las características de las aguas subterráneas, las cuales son: el intercambio catiónico, disolución de minerales carbonáticos y de minerales como yeso y anhidrita; disolución de silicatos y aluminosilicatos. Igualmente, estableció que las intensas actividades antrópicas que son realizadas en la zona contribuyen al aporte de  $\text{SO}_4^{2-}$ , y principalmente de  $\text{NO}_3^-$ . Sin embargo, las aguas fueron catalogadas de excelentes tipo 1 según el Decreto 883 (Gaceta oficial, 1995).

**Rodríguez (2009)**, realizó una determinación de las especies químicas mayoritarias  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y sílice disuelta ( $\text{SiO}_2$ ), en 15 muestras de aguas subterráneas y 25 muestras de aguas superficiales, correspondientes al sector oeste de la sub-cuenca del río Zuata de la Faja Petrolífera del Orinoco, con la finalidad de evaluar la calidad de estas aguas y la posible contaminación de las mismas. Para la determinación, utilizó las técnicas analíticas de espectroscopía de absorción y emisión atómica en llama, cromatografía iónica y espectrofotometría de UV-visible. En la zona estudiada fueron identificadas tres facies hidrogeoquímicas: bicarbonatadas cálcicas y/o magnésicas ( $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ ), bicarbonatadas sódicas ( $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ ), y aguas tipo sulfatadas cálcicas ( $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ ). Asimismo identificó que los procesos que controlan la composición de estas aguas son principalmente el intercambio catiónico, la disolución de minerales carbonáticos, la disolución de silicatos y aluminosilicatos y en menor proporción, el aporte atmosférico.

### 2.10.2 Internacionales

En el ámbito internacional, **Trauth (1997)** realizó un monitoreo por un periodo de 3 años, de los efectos de contaminación sobre las aguas subterráneas de Baden-Württemberg, Alemania. Trauth (1997) determinó la variabilidad de las especies químicas:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , hexaminina,  $\text{K}^+$ , oxígeno disuelto (OD), tricloroetano ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ), EDTA y boro (B), a través de una transepta realizada en la ciudad de Karlsruhe, Alemania. Para ello, utilizó diagramas de la zona de impacto contra las concentraciones de elementos inorgánicos y orgánicos. Trauth (1997) empleó como indicador, el aumento de la concentración de potasio ( $> 10 \text{ mg/L}$ ) con la finalidad de determinar la influencia de las actividades agrícolas sobre las aguas subterráneas. Mientras que el EDTA y boro son usados como indicadores, para la determinación de filtraciones de aguas de residuales. Este autor, concluyó que las bajas concentraciones de oxígeno en el área residencial, es consecuencia de la degradación de la materia orgánica y de la reducción de recarga del acuífero.

Por otra parte, **Berndt et al. (1998)** realizaron un estudio de la calidad de las aguas subterráneas en las ciudades de Ocala, Tampa y Virginia, Estados Unidos. Para ello, determinaron la presencia de pesticidas y de los elementos mayoritarios  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , sílice disuelta ( $\text{SiO}_2$ ) y traza As, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Ni, Se, Zn, Pb, Cr, U, y Ag. Estos investigadores, mediante el uso de las figuras de Stiff, lograron observar la evolución de los diferentes tipos de aguas, a través de la identificación de aguas del tipo bicarbonatadas ( $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{HCO}_3^-$ ), asociadas a litologías calcáreas. Señalan además que la presencia significativa de carbono orgánico disuelto es principalmente el resultado del material orgánico presente en los sedimentos. Finalmente en el área urbanizada de Ocala, se encontraron altas concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  y P asociados a fertilizantes, aguas servidas y a los sedimentos fosfáticos contenidos en el acuífero superficial.

**Gardner y Vogel (2005)** analizaron datos de concentración de  $\text{NO}_3^-$  en las aguas subterráneas de Nantucket Island, Massachusetts, EE.UU, con la finalidad de contabilizar los efectos del uso de las tierras tanto por actividades agrícolas como

urbanas. Para ello, contaron con los datos de concentración de  $\text{NO}_3^-$  de 789 muestras recolectadas desde agosto de 1985 a septiembre de 2000, en conjunto con 69 muestras captadas en agosto de 2001. Para el desarrollo de la investigación utilizaron modelos de estadística multivariada. Para de esta manera determinar la relación entre la actividad antrópica y la concentración de  $\text{NO}_3^-$  existentes en las aguas subterráneas. Obteniendo como resultado, que las concentraciones de nitrato tanto antiguas como recientes presentan una relación las actividades agrícolas y las aguas residuales.

Entre los estudios realizados en acuíferos afectados por rellenos sanitarios podemos citar el realizado por **Rapti-Caputo (2006)**, quien evaluó los riesgos ambientales sobre las aguas subterráneas asociados a lixiviados. Para ello, realizó un monitoreo tanto geoquímico, como hidrogeológico de dos de los principales acuíferos cercanos al relleno sanitario de Sant' Agostino (Ferrera Providence, Northern Italy); asimismo realizó estudios de la hidrogeología y de la estratigrafía de la zona con el fin de reconstruir un modelo de el subsuelo. Para cumplir con los objetivos planteados, Rapti-Caputo (2006) captó 30 muestras de aguas subterráneas provenientes de pozos cercanos al relleno. Los resultados obtenidos por Rapti-Caputo (2006), le permitió obtener información sobre la influencia que el relleno sanitario tiene sobre las aguas subterráneas, observando altas concentraciones de Cl, AL, Zn, Pb, Cl y Ni; igualmente, estudio la contribución que tiene la variabilidad en el tipo de litología, en la propagación de especies contaminantes en los sistemas de acuíferos. En el caso del relleno estudiado, encontró que la litología estaba comprendida principalmente por arcillas de baja permeabilidad, con alternancia de lentes de arenas limosas y lentes de turba, concluyendo que las diferencias de permeabilidad en conjunto con la falta de impermeabilización que presenta el relleno estudiado, permiten una comunicación entre los contaminantes provenientes del relleno y los acuíferos adyacentes a este. Finalmente, El autor estableció la importancia de monitorear los procesos contaminantes de las aguas subterráneas, así como su protección.

**Focazio et al. (2006)**, recolectaron los datos de calidad de agua existentes para pozos domésticos, en varios estados de EE.UU, con el propósito de realizar la primera evaluación a nivel nacional de la calidad de aguas de consumo. Para ello, fueron evaluados diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos. Como resultado, obtuvieron que muchos de los contaminantes inorgánicos sobrepasan los límites permitidos para aguas de consumo humano, establecidos por la EPA, en mayor proporción que los contaminantes orgánicos. En menos de 1% del total de las muestras fueron detectados contaminantes orgánicos de origen antrópico. Entre los contaminantes orgánicos evaluados se encuentran el cloroformo y metil terbutil éter, atrazina y simazina.

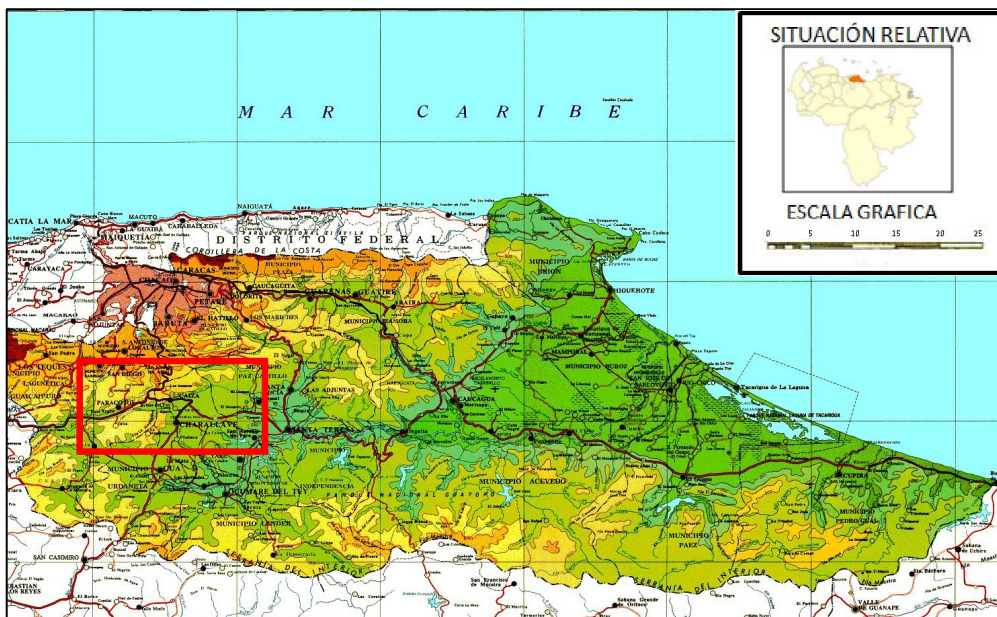
Asimismo, **Navarro (2007)**, realizó un estudio hidrogequímico, con la finalidad de evaluar la contaminación del acuífero La Llagosta, ubicado en la cuenca del Río Besós en Barcelona, España. Para la caracterización de este acuífero utilizó mapas de isoconcentración, diagramas hidrogequímicos (Piper, Schoeller-Berkaloff) y el análisis químico de las aguas subterráneas cercanas a las zonas urbanas e industriales. Los análisis realizados arrojaron que las cantidades de  $\text{NO}_3^-$  eran muy elevadas (90-100 mg/L). De igual manera, observó un incremento en la concentración de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , que coincidió con el decrecimiento del pH. Por otro lado, encontró que las variaciones de Eh fueron mayores que las de pH, con un máximo de 370 mV en las zonas urbanas y un mínimo de 56 mV en el área industrial, observando que los valores más altos de Eh coincidieron con altas concentraciones de Fe y Mn. Este autor finalmente concluye, que el acuífero está siendo contaminado principalmente por aguas residuales, pozos sépticos y las actividades industriales que se llevan a cabo en el área estudiada.

## 2.11. Área de estudio

En esta sección son desarrollados algunos aspectos resaltantes del área de estudio, tales como su ubicación y superficie, clima, tipo de suelo, vegetación, fisiografía y geología de la zona.

### 2.11.1. Ubicación y superficie

La región de Charallave y Paracotos, se encuentra ubicada al sureste del estado Miranda, delimitado por las coordenadas 11440000, 1126000 de latitud norte y de longitud este 718000 y 744000; posee una superficie aproximada de 660 Km<sup>2</sup>.



**Figura 6. Mapa de ubicación de la zona de estudio, Charallave-Paracotos Edo. Miranda Venezuela.**

### 2.11.2. Clima

Según las estaciones climatológicas Paracotos, Charallave y Cua-Tovar, se registran las siguientes condiciones (CONNATURA, 1984):

Las precipitaciones son intensas en los meses de junio, julio y agosto, mientras que de menor intensidad se producen en los meses de febrero y marzo. La precipitación promedio anual, según el periodo de registro de las estaciones Paracotos, Charallave y Cua-Tovar es de 998,5 mm (1961-1996), 810,9 mm (1946-1996) y 1033,8 mm (1951-1995) respectivamente.

Por su parte, la evaporación registra máximos en los meses de febrero a mayo y de septiembre a octubre, donde el mes de marzo es el mayor con un valor de 222,4 mm, los cuales coinciden con los meses de altas temperaturas.

La temperatura presenta los máximos en los meses de abril, con 34,6 °C y 33 °C en el mes de octubre. Las temperaturas medias oscilan en 25.5 °C, mientras que las más bajas durante el año se registran aproximadamente para los meses de enero y agosto las cuales son de 14, 2 y 16 °C respectivamente.

Los valores de evapotranspiración real registrados por la estación Paracotos, tiene un promedio anual en el periodo 1961-1996, de 768 mm. Esta representa el 89% de la precipitación, mientras que un 11% corresponde a escurrimiento superficial y a la infiltración de suelo.

#### 2.11.3. Tipo de suelo

En la parte superficial del terreno afloran rocas metamórficas, por lo tanto está desprovisto de suelo vegetal, lo cual hace que el terreno no sea apto para el desarrollo de una actividad agrícola. Sin embargo, sobre estas rocas se desarrolla una vegetación arbustiva, con muy escasos árboles, aunque en la parte este, fuera de los límites del relleno, la vegetación es arbórea y más densa (CONNATURA, 1984)

#### 2.11.4. Vegetación

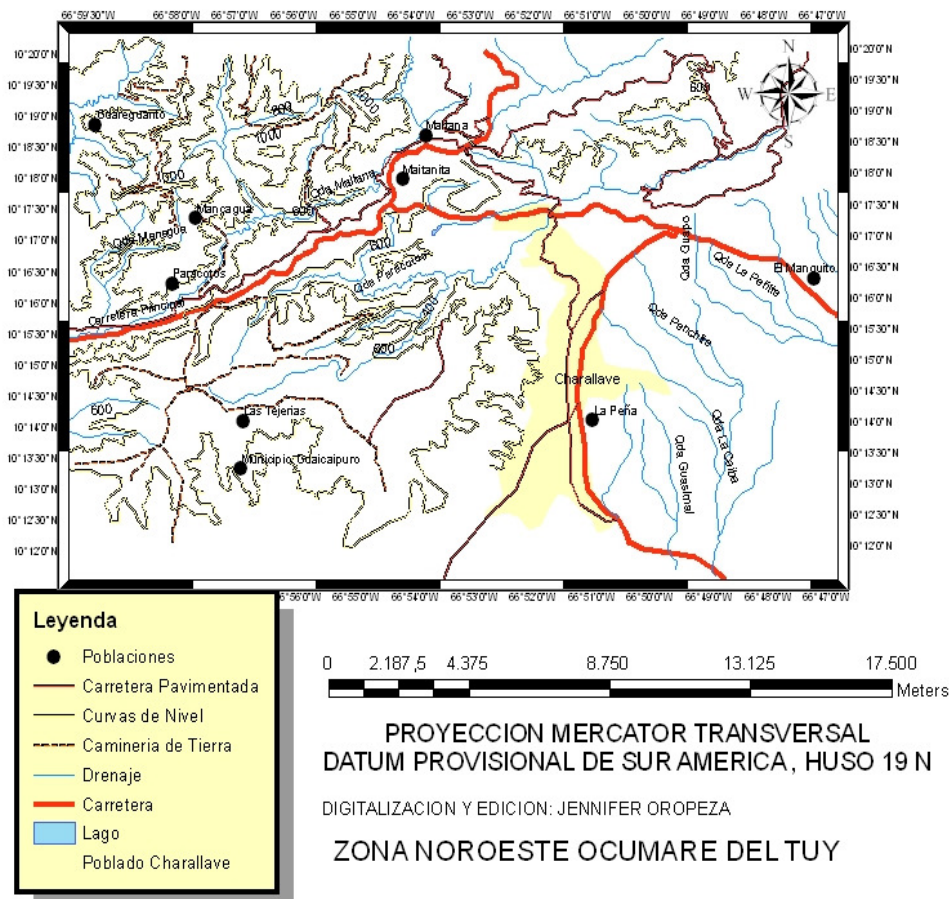
En la zona se diferencian dos tipos de vegetación una arbórea de tipo moestratificado, ubicado cerca de los cursos de agua y otro tipo arbustiva igualmente monoestratificada, su fisionomía depende de los cambios climáticos de la zona.

#### 2.11.4. Fisiografía

La cuenca de los Valles del Tuy constituye una depresión ubicada en la Cordillera de la Costa, situada entre las Serranías del Litoral al norte y del Interior al sur. La región de Charallave y Paracotos se encuentran rodeados de colinas,



planicies y valles secundarios. En la figura 7, se muestra el mapa de la zona de estudio.



**Figura 7. Mapa topográfico de la región Charallave-Paracotos Edo Miranda. Modificado del mapa Ocumare del Tuy, escala 1:100000 del Instituto Geográfico de Venezuela Simón Bolívar.**

#### 2.11.5. Geología

La zona de estudio geológicamente se caracteriza por la presencia de las formaciones Siquire de origen lacustre, Tuy de origen fluvio-lacustre, Paracotos que

corresponde a sedimentación tipo "wild flysh", Urape de ambiente marino somero, con influencia moderada de sedimentación fluvial y Tucutunemo. (CECPV, 2009).

La Formación Siquire está constituida principalmente de areniscas bien estratificadas, intercaladas con limos y lutitas laminares, con algunos conglomerados y una caliza. Las areniscas y conglomerados son líticos de cemento calcáreo. Son frecuentes las limolitas laminares y lutitas grises astillosas y laminares. Se sugiere una edad Mioceno inferior a medio, de origen lacustre (CECPV, 2009).

Para La Formación Tuy, González de Juana *et al.* (1980), indican que la formación se caracteriza por una intercalación constante y monótona de capas gruesas, generalmente de 1 a 3 metros de espesor de gravas heterogéneas y conglomerados líticos mal consolidados (55%), con matriz limo arcillosa abundante y a veces con cemento calcáreo, intercaladas con arcillas (30%), lutitas y cantidades menores de margas y areniscas. Las arcillas se presentan en capas menores de 1 m, frecuentemente calcáreas hasta margosas y contienen escasos fósiles de agua dulce. La Formación Tuy cubre aproximadamente el 70% de la cuenca Santa Lucía-Ocumare del Tuy, en una poligonal con vértices en Santa Lucía, Santa Teresa, Ocumare del Tuy, Cúa, Charallave y Suapire, y en parte al noreste de Santa Teresa (CECPV, 2009).

Por otro lado, la Formación Urape está constituida por lutita y lutita filítica (60%), areniscas (25%), conglomerados (5%), calizas (5%), metavolcánicas ferromagnesianas (5%), y proporciones menores de ftanita y argilita. Las filitas son de color gris oscuro a negro, no calcáreas, localmente limolíticas y arenosas. Sus componentes minerales son sericita y clorita, en una matriz cuarzo-feldespática de grano muy fino. Las areniscas más abundantes son puras, de grano fino a medio, formadas por cuarzo y ftanita, con algunos fragmentos volcánicos y metamórficos.

Los afloramientos de la Formación Urape, forman una faja de unos 21 km, al norte y noreste de Caucagua y al noreste de Santa Lucía, estado Miranda. Finalmente, a dicha formación se le confiere de acuerdo a su litología un ambiente fluvio-lacustre y/o deltáica y algo de vulcanismo (CECPV, 2009).

La Formación Paracotos describe una asociación de filita, mármol, metaconglomerado, con metalimolita y metarenisca en menor proporción. González de Juana *et al.* (1980) interpretan que se trata de una sedimentación tipo "wild flysh", siendo estas rocas posteriormente metamorfizadas y tectonizadas. Sin embargo, Navarro *et al.* (1988) señalan que en esta Formación están representadas por rocas formadas en ambientes tales como, facies de talud (hemipelágicas) caracterizadas por secuencias de metapelitas y calizas muy recrystalizadas; facies de abanicos de arco con metaconglomerados polimícticos, filitas y grauvacas con estructuras de turbidez; y facies marginales compuestas por metapelitas oscuras y metareniscas grises oscuro muy recrystalizadas. La Formación Paracotos se extiende a través de los estados Cojedes, Carabobo, Guárico, Aragua y Miranda (CECPV, 2009).

Finalmente, la Formación Tucutunemo consiste principalmente de filitas carbonáceas arenosas que varían a metareniscas y limolitas cuarzo feldespáticas, encontrándose también cantidades menores de areniscas de grano grueso (asperones) y conglomerados cuarzo-calcáreos. Una zona discontinua pero prominente de caliza cristalina negra, de grano fino, asociada a un conglomerado calcáreo, se ubica cerca de la parte superior de la secuencia y cerca de la base de la misma, aparecen algunas capas delgadas de toba básica afanítica de color verde.

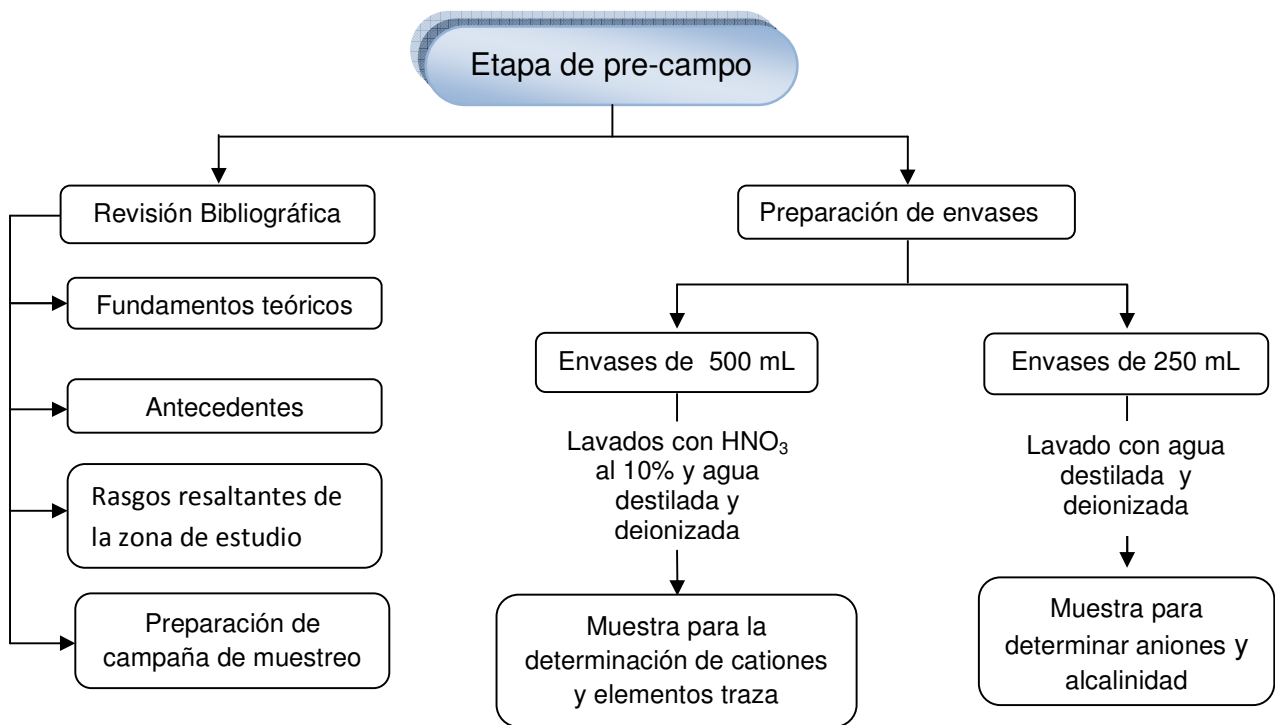
### **3. METODOLOGÍA**

Este trabajo fue llevado a cabo en tres etapas, a saber: una de pre-campo previa a la captación de muestras; otra fase de campo, que incluye la toma de muestras y la medición de algunos parámetros in situ; y finalmente, una etapa de laboratorio que implica el análisis químico, para posteriormente realizar el estudio hidrogeoquímico que involucró la aplicación de un conjunto de técnicas analíticas. Posteriormente se procedió al tratamiento e interpretación de datos recolectados. A continuación serán descritas cada una de las etapas seguidas en este estudio. Las figuras 8 y 9, muestran de manera esquemática las etapas de esta metodología.

#### **3.1. Etapa de pre-campo**

Esta etapa consistió en la recopilación de datos descriptivos de la zona, como fueron la fisiografía, la geología y la hidrología, entre otros, con el fin de obtener la información necesaria para realizar la planificación del muestreo.

Igualmente, en la etapa de pre-campo fue realizada la preparación previa del material a utilizar, que incluyó el tratamiento de los envases de polietileno de 500 mL de capacidad utilizados en la captación de muestras para la determinación de cationes mayoritarios; para ello, los envases fueron curados con una solución de HNO<sub>3</sub> al 10 % (V/V) por un periodo de 24 horas y luego fueron lavados con agua destilada y deionizada, para evitar la adsorción de los cationes en las paredes del envase; los envases de 250 mL usados para la determinación de aniones y alcalinidad fueron, tratados solo con abundante agua destilada y deionizada (figura 8).



**Figura 8. Esquema de la metodología experimental de la etapa de pre-campo**

### 3.2. Etapa de campo

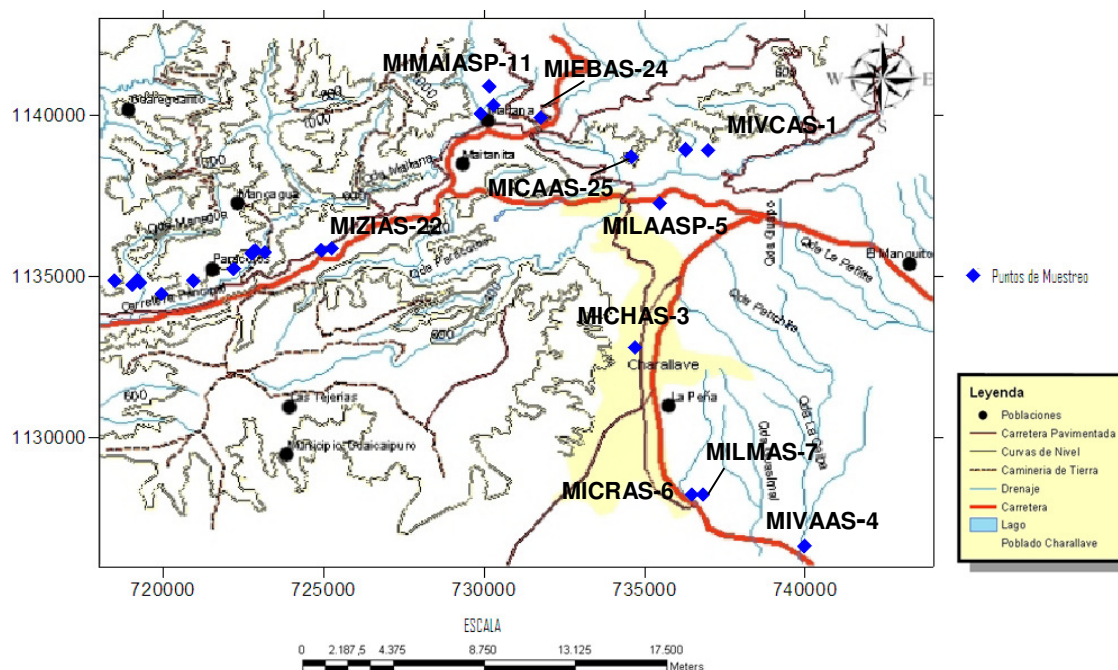
La etapa de campo consistió principalmente, en la toma de 22 muestras de aguas subterráneas y 3 muestras de aguas superficiales (figura 9), así como la medición “in situ” de parámetros fisicoquímicos pH, conductividad y temperatura. Para realizar la medición de pH, temperatura y conductividad fue utilizada una sonda multiparamétrica.

Previo a la captación definitiva de las muestra de agua, los envases fueron curados con agua de los pozos muestreados. Para el caso de los de las muestras correspondientes a los cationes mayoritarios y sílice disuelta, el agua fue filtrada a

través de una membrana de filtro Milipore de 0,45  $\mu\text{m}$  para eliminar sólidos suspendidos. Esta seguidamente fue acidificada con  $\text{HNO}_3$  concentrado y bidestilado, hasta que fue logrado un pH menor a 2, esto fue realizado para evitar la adsorción de los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , y metales en las paredes de los envases.

Para la captación de muestras donde fueron determinados los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , no fue necesario filtrar ni acidificar la muestra, pero sí tuvieron que ser preservadas a una temperatura menor o igual a 5° C hasta que fue analizada en el laboratorio, de esta forma se evita la descomposición de  $\text{NO}_3^-$  (APHA, 1995).

Por otro lado, la determinación de alcalinidad fue realizada en campo; para ello las muestras fueron conservadas a una temperatura menor a 5° C al igual que la de los aniones. Esta determinación se llevó a cabo aplicando del método de Gran, que se caracteriza por identificar el punto donde estequiométricamente la alcalinidad es consumida y la concentración de iones hidronio aumenta (Drever, 1997). Este método implicó la realización de una titulación potenciométrica, donde el titulante fue el HCl y la alícuota de la muestra fue de 25 mL. La instrumentación requerida consta de una bureta automática de 50 mL y un pH-metro. Finalmente se gráfica la función propuesta para este método:  $(V + v)10^{-\text{pH}}$  en función del volumen de ácido añadido  $v$ ; donde  $V$  es el volumen inicial de la muestra y  $v$  es el volumen de titulante añadido.



**Figura 9. Mapa de puntos de muestreo en la región Charallave-Paracotos**

### 3.3 Etapa Post-campo

Esta etapa incluyó la determinación tanto de las especies catiónicas  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , y aniónicas  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , como de sílice disuelta  $\text{SiO}_2$  (figura 10). Para ello, fueron empleadas diversas técnicas analíticas y metodologías discutidas a continuación:

#### 3.3.1 Determinación de cationes

Para la determinación de los especies  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , fue utilizada la técnica de espectrometría de emisión atómica en llama, mientras que, para el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  fue empleada la técnica de espectroscopía de absorción atómica de llama, a través de los espectrofotómetros de absorción atómica marcas perkin elmer analyst 200 y Perkin elmer 703 atomic absorption. La determinación de estas especies implicó la preparación de patrones que permitieron construir curvas de calibración y posteriormente conocer la concentración de la muestra desconocida.

### 3.3.2 Determinación de aniones

La determinación de los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , fue realizado mediante la técnica de cromatografía iónica, a través de la utilización del equipo DIONEX 100 y al igual que para el análisis de cationes, se realizaron patrones de concentración conocida, para la posterior construcción de las curvas de calibración.

### 3.3.3 Determinación de sílice disuelta ( $\text{SiO}_2$ )

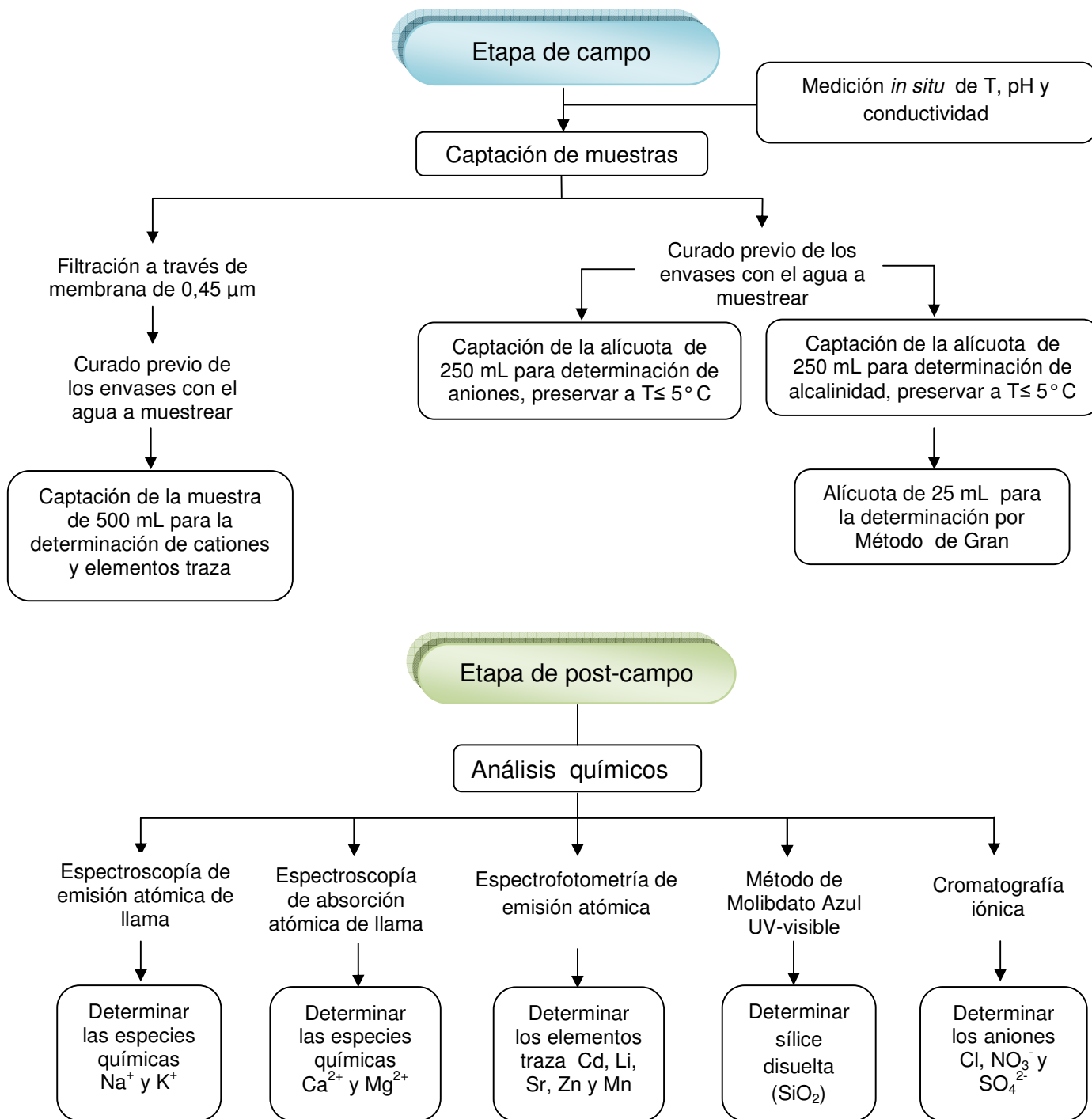
La concentración de sílice disuelta en las muestras de agua, fue realizada mediante el método de molibdato azul, utilizando la técnica de espectrofotometría de UV-visible, mediante un espectrofotómetro de absorción molecular, Spectronic 20, marca Bausch & Lomb. Esta consistió en tomar una alícuota de la muestra y agregarle 5 mL de una solución de molibdato de amonio al 5%, hasta que se formó el complejo amarillo silicomolibdato. Luego de 20 minutos, fueron agregados 5 mL de una solución de ácido oxálico al 5%, para evitar las interferencias con fósforo, ya que este ácido destruye al ácido molibdofosfórico más no al ácido molibdosilícico. Finalmente, fueron agregados 3 mL de una solución de sal de Mohr ó sulfato ferroso de amonio, para de esta manera reducir el complejo amarillo (silicomolibdato) al silicomolibdeno azul. El procedimiento antes descrito se aplicó tanto a las muestras como a los patrones, así como a un blanco al que no se le agregó la solución de silicio (Mojsiewicz-Pienkowska, 2003).

### 3.3.4 Elementos traza

La determinación de los elementos traza fue realizado por la técnica de emisión atómica acoplado a plasma, mediante la utilización de un espectrofotómetro de emisión atómica con fuente de plasma acoplado inductivamente, marca Jobin Yvon, modelo Ultima 2. Para ello fueron preparados patrones multielementales con los



elementos de interés, permitiendo la construcción de las curvas de calibración para cada elemento. Estas curvas pueden ser observadas en el Apéndice B.



**Figura 10. Esquema de la metodología experimental de las etapas de campo y post- campo.**

**4. Presentación y discusión de resultados**

En esta sección son mostrados y discutidos los resultados obtenidos del análisis efectuado a las 22 muestras de aguas subterráneas y 3 muestras de aguas superficiales recolectadas en la Cuenca de los Valles del Tuy, en la región de Charallave, Edo. Miranda.

Para la interpretación de los resultados fue inicialmente realizada una validación de los mismos, seguido de la precisión de los datos recolectados. Esto fue realizado a través del cálculo del balance iónico, la estimación de errores y el cálculo de los límites de determinación de los análisis y técnicas instrumentales utilizados en este trabajo.

Seguidamente, es mostrada la clasificación de las aguas utilizando el diagrama de Piper, elaborado con el programa Rokworks 2002; asimismo se realiza un análisis hidrogeoquímico de las aguas, este último basado en la interpretación de cajas gráficas y mapas de distribución espacial de las especies químicas, así como de los parámetros fisicoquímicos obtenidos en campo, haciendo uso del software Surfer 8. La aplicación de esta herramienta permite observar la distribución de los datos, además de resaltar los valores máximos, mínimos y anómalos.

Para conocer los factores y procesos que influyen sobre la composición química de las aguas subterráneas de la zona de estudio, fueron construidos diversos gráficos de correlación inter-elementales y diagramas de Gibbs. En el mismo orden de ideas con la ayuda del programa PHREEQC se elaboraron gráficos utilizando el índice de saturación de varias especies minerales.

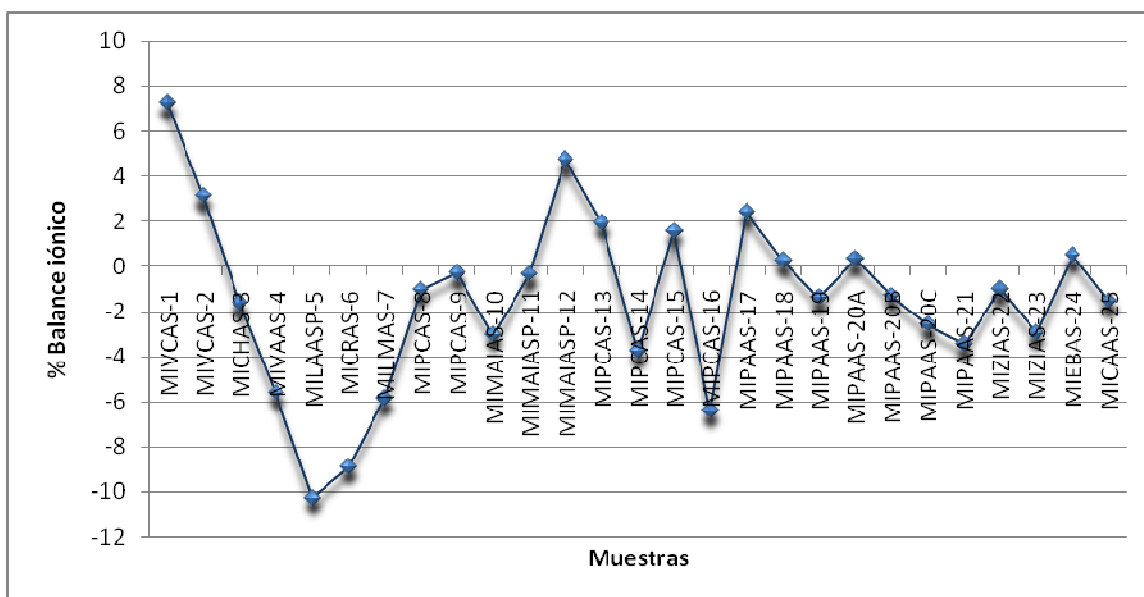
Finalmente, es evaluada la calidad de estas muestras de aguas, para verificar si son aptas para el consumo humano, para ello se tomó en cuenta la

normativa para la clasificación y control de la calidad de cuerpos de agua contenida en el Decreto N° 1508 (Gaceta oficial, 2005).

#### 4.1. Validación de resultados

La validación de los datos fue obtenida mediante el cálculo del balance iónico, la relación entre los cationes y aniones, así como la relación entre la conductividad de campo y la conductividad teórica.

La figura 11 muestra de manera gráfica el error porcentual del balance iónico, verificándose que el promedio de error es menor o igual al 10%, exceptuando la muestra MILAASP-5 cuyo valor de 10 %. Hem, (1985); Moran, (1997); Yamanaka et al., (2005) Señalan que errores en el balance iónico menores o igual 10%, indican que los resultados obtenidos son confiables desde el punto de vista geoquímico.



**Figura 11. Error porcentual del balance iónico de las muestras de agua subterránea y superficial de la Cuenca de los Valles del Tuy Edo. Miranda.**

Por otro lado, Montero (1996) señala que un error mayor al 10% en las muestras podría ser el producto de la presencia de especies orgánicas u otros iones no determinados que pudieran estar afectando el balance de cargas. La figura 12 presenta la relación entre la concentración en meq/L de cationes contra la de aniones; nótese que a pesar de observarse cierta dispersión en los datos, la gráfica muestra coeficiente de correlación lineal  $R^2 = 0,9279$  y una pendiente de  $1,0851(\pm 0,05)$ , lo que indica la buena calidad de los resultados obtenidos.

Otra gráfica útil para la validación de los datos es la que expresa la conductividad medida en campo frente a la conductividad ideal, esta última calculada tomando en cuenta las especies iónicas, tanto mayoritarias como minoritarias (Apéndice B). En ese sentido, ambos datos de conductividad deberían ser similares para descartar errores del equipo utilizado en campo y errores de tipo analítico (Montero, 1996). Esta relación es representada en la figura 13, donde es descrita a través de un coeficiente correlación lineal de  $0,9289$  y una pendiente de  $1,27 \pm 0,09$ , indicando una buena relación entre los datos obtenidos en campo y los obtenidos en los análisis químicos. Dicha tendencia muy cercana a 1, permite verificar la confiabilidad de los resultados obtenidos para las interpretaciones hidrogeoquímicas.

Asimismo, para la precisión de los datos obtenidos, fue calculado el límite de detección. Miller (2002), lo define como la concentración del analito que proporciona una señal igual a la del blanco, más tres veces la desviación estándar del blanco. Los límites de detección y los errores de cada una de las especies químicas determinadas, son mostrados en la tabla 5.

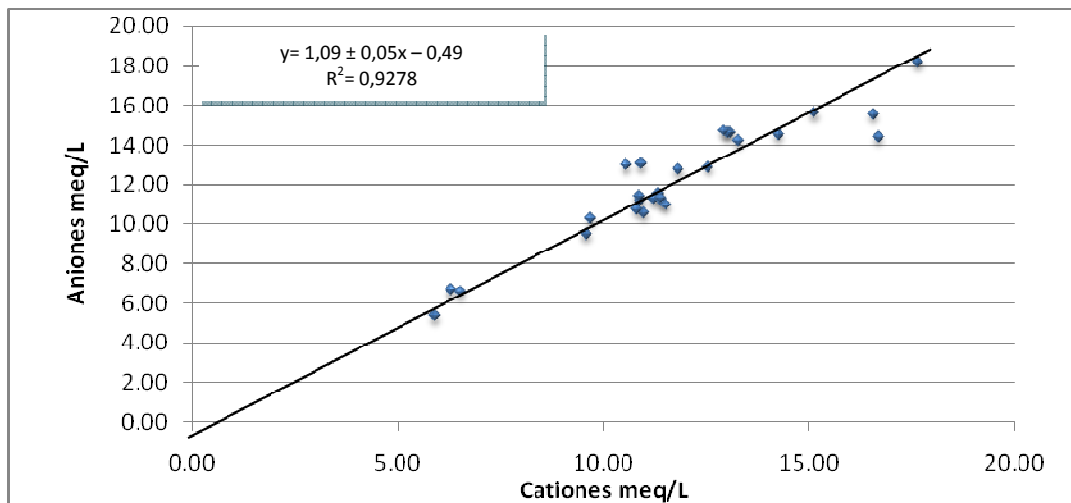
Este parámetro fue calculado utilizando las curvas de calibración de cada medida obtenida en los análisis. Para obtener el límite de detección, es calculado  $Y_L$  donde  $b$ , es el punto de intersección de la curva con el eje  $y$  y  $S_{x/y}$  estima el error aleatorio en la dirección  $y$ , el cual es equivalente a la desviación estándar del blanco. Seguidamente el valor de  $Y_L$  es evaluado en la ecuación de la curva de regresión para finalmente obtener el valor de LD. (Ecuaciones 10 y 11)

$$Y_{LD} = b + 3S_{x/y} \quad (10)$$

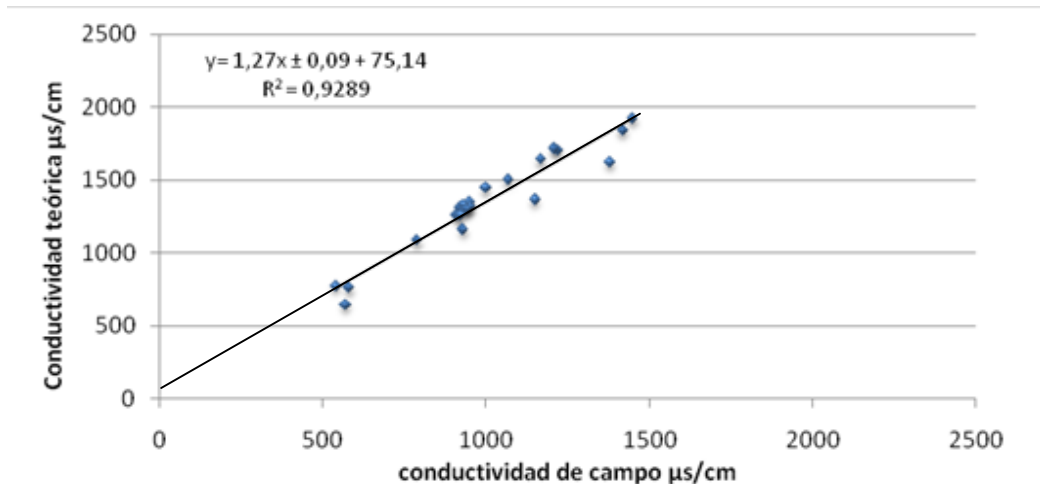
$$LD = (Y_{LD} - b) / m \quad (11)$$

**Tabla 5. Tabla de parámetros de precisión de los datos.**

Especie química	Desviación estándar (SD)	Límite de detección (LD) mg/L
Na <sup>+</sup>	0,1	0,2
K <sup>+</sup>	0,1	0,3
Mg <sup>2+</sup>	2	0,03
Ca <sup>2+</sup>	3	1,4
Cl <sup>-</sup>	3	10
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1	17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,4	2,4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9	-
Cd	-	0,002
Mn	-	0,009
Zn	-	0,07
Li	-	0,03
Sr	-	0,006



**Figura 12. Representación gráfica del balance iónico**



**Figura 13. Relación entre conductividad de campo y conductividad ideal**

## 4.2 Hidrogeoquímica de las aguas

### 4.2.1. Tipos de agua

Para representar la composición de las aguas presentes en la región de Charallave- Paracotos en el estado Miranda, se escogió el diagrama de Piper mostrado en la figura 14. En este diagrama se observa que en general las muestras analizadas presentan una composición muy similar entre sí, con abundancia en los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . Como resultado de la intersección de las líneas en el romboedro central, puede establecerse que existen representados dos grupos de agua, a saber: sulfatadas cálcicas ( $\text{Ca}^{2+}$ -  $\text{SO}_4^{2-}$ ) y/o magnésicas ( $\text{Mg}^{2+}$ -  $\text{SO}_4^{2-}$ ) y bicarbonatadas cálcicas ( $\text{Ca}^{2+}$ -  $\text{HCO}_3^-$ ) y/o magnésicas ( $\text{Mg}^{2+}$ -  $\text{HCO}_3^-$ ). La presencia de estos iones puede estar asociada al proceso de

disolución de minerales como la anhidrita o el yeso para el caso del  $\text{Ca}^{2+}$  y el ión  $\text{SO}_4^{2-}$  así como por minerales como la calcita o la dolomita, en el caso de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ .

La región de Charallave, está litológicamente gobernada principalmente por rocas sedimentarias correspondientes a las formaciones Tuy y Siquire, mayoritariamente constituidas por conglomerados líticos, lutitas y areniscas con cemento calcáreo (Gonzalez de Juana et. al., 1980). Por lo tanto, de acuerdo al tipo de agua que fue obtenido en el diagrama de Piper, puede ser considerada la fuente de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , el proceso de interacción agua-roca producto de la disolución de la calcita presente como cemento en estas rocas sedimentarias.

No obstante, la zona de estudio esta circundada por rocas metamórficas, donde muchos de los cantos encontrados en la Formación Tuy provienen de estas; por ello, no debe descartarse la posibilidad que el origen de estos iones, pueda también vincularse a la hidrólisis de minerales silicatados.

Por otro lado, Gamboa (2007), quien realizó un estudio de las condiciones redox en aguas subterráneas en el sector de La Cabrera, cercanas a la zona de Charallave, determinó que una posible fuente de  $\text{SO}_4^{2-}$ , pueda ser la disolución de minerales como la pirita y yeso. Sin embargo, autores como Panagopoulos (2004) y Ayala (2006) señalan otra posible fuente de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las aguas subterráneas, según estos autores el  $\text{SO}_4^{2-}$  estar asociado al uso de fertilizantes en aéreas cuya actividad es la agricultura. Debe señalarse que la región de Paracotos, donde fueron detectados los valores más altos de  $\text{SO}_4^{2-}$ , la actividad agropecuaria tiene cierta significancia.

# Diagrama de Piper

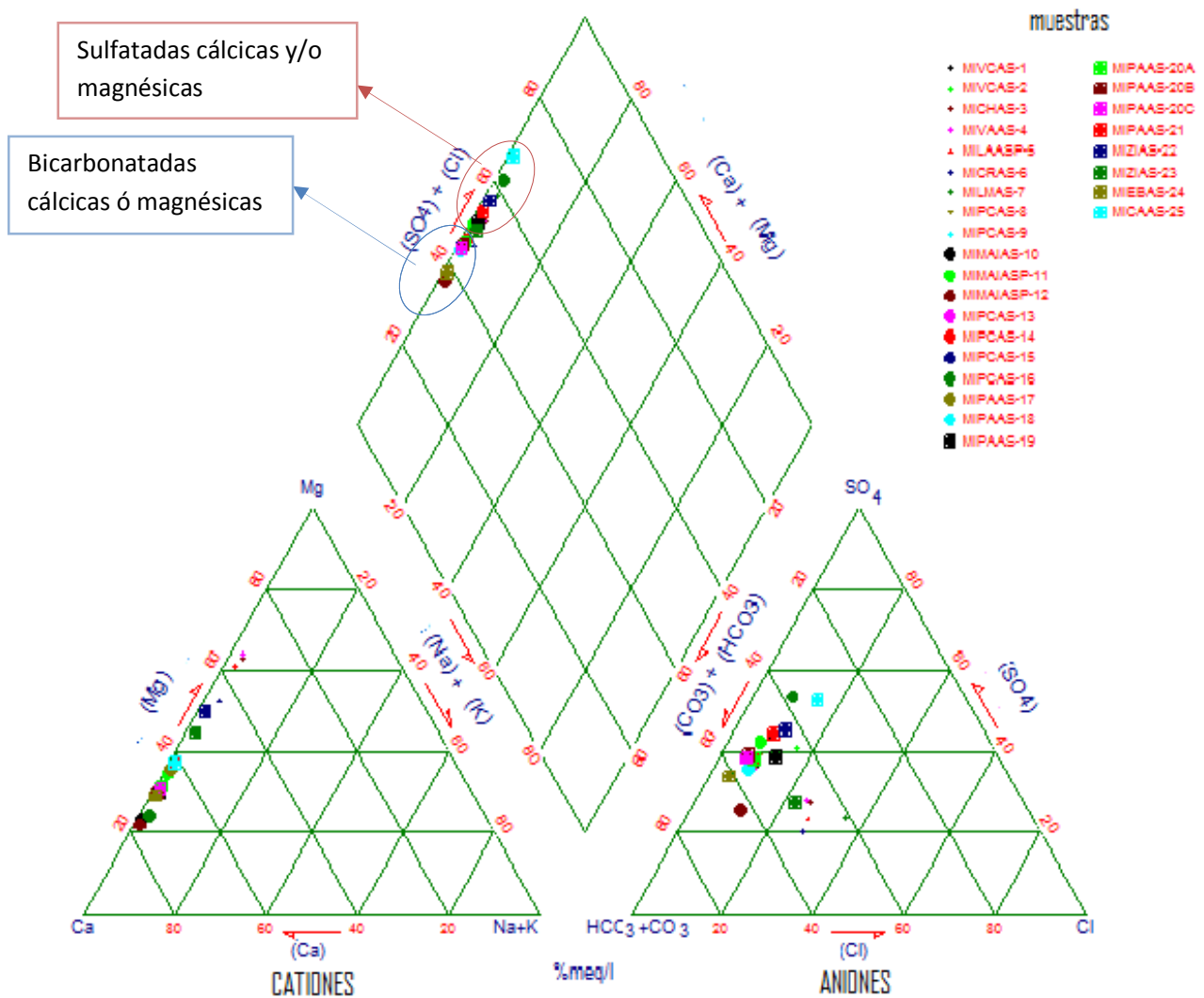


Figura 14. Diagrama de Piper



#### 4.2.2 Parámetros fisicoquímicos

Para analizar el comportamiento y variabilidad, tanto de los parámetros medidos como de las especies químicas mayoritarias en la zona de estudio, fueron utilizadas las cajas gráficas. Estas representan la distribución de cada elemento señalando los cuartiles inferior (25%) y superior (75%), así como el valor máximo, mínimo, la mediana y valores anómalos de los datos obtenidos. Otra herramienta utilizada fue la distribución espacial de las especies de interés, con el propósito de identificar y visualizar su comportamiento y variabilidad en cada una de las muestras.

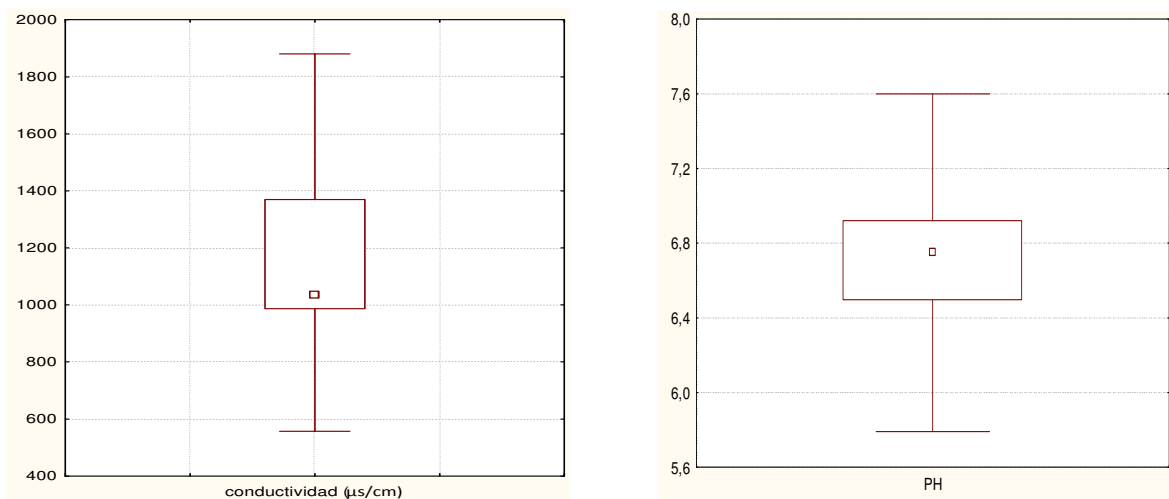
Los parámetros medidos durante la campaña de muestreo de las aguas subterráneas, fueron el pH y la conductividad. Estos pueden variar en el tiempo y espacio, dependiendo de su composición química, así como de los factores y procesos que influyen en dicha composición (Custodio y Llamas, 1976). Los datos obtenidos en campo son presentados en el Apéndice A

A continuación será discutido el comportamiento de estos parámetros en la zona de estudio, de acuerdo con los valores medidos en campo; así como la de los sólidos disueltos totales (SDT).

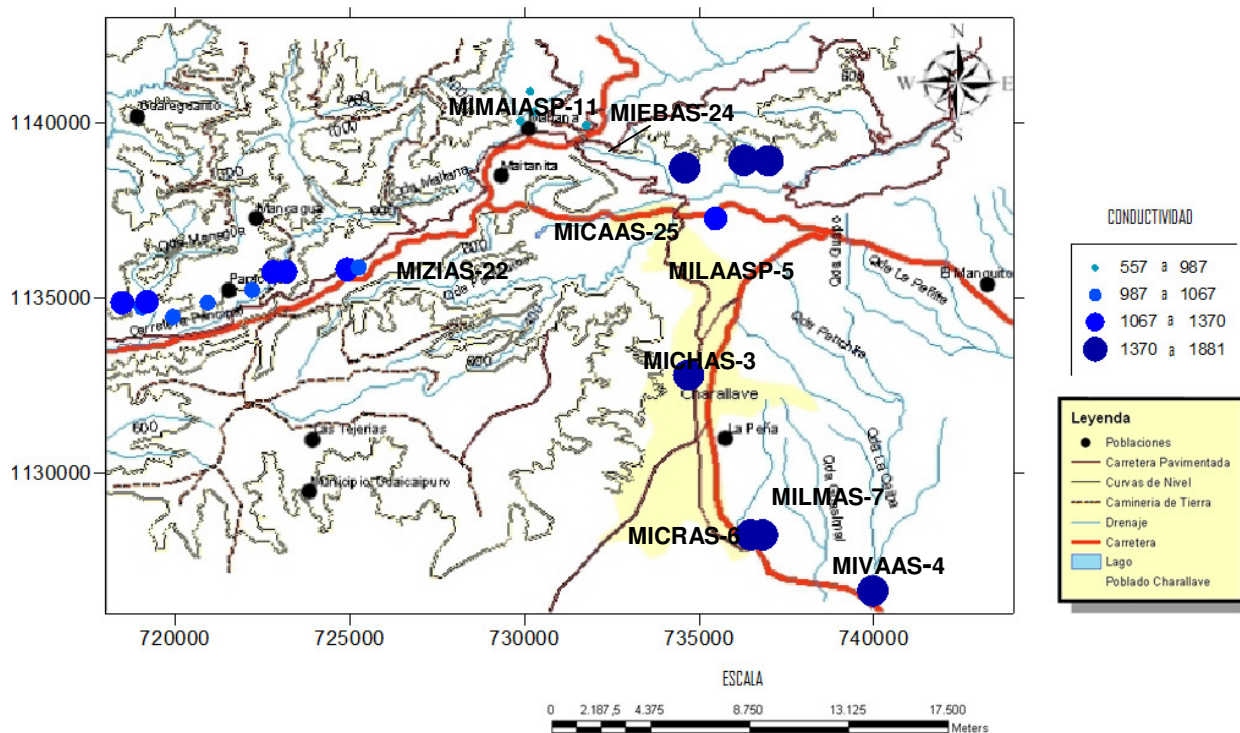
##### Conductividad

La conductividad es un parámetro que expresa la cantidad de iones que pueden estar presentes en solución, producto de diversos procesos y factores que influyen en la composición química de las aguas. En la zona de estudio, los valores de conductividad oscilan entre 557 a 1880  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , con una mediana de 1037  $\mu\text{s}/\text{cm}$  (figura 15). Asimismo, desde el punto de vista espacial, puede observarse en la figura 16 que las conductividades más altas están ubicadas en la zona este, que corresponde a la población de Charallave; mientras que las más bajas están ubicadas en la zona norte.

Esta distribución espacial parece estar controlada por diversos factores, entre los que destacan la litología, debido a la alta solubilidad de minerales como la calcita y el yeso, reportadas por Gonzalez de Juana et al. (1980) en las formaciones rocosas que conforman la región. Otro factor importante es el climático, ya que la región de Charallave, donde fueron reportados los valores más altos de conductividad, es la más árida de la zona de estudio, por lo tanto es de esperarse que la mayor concentración de sales producto de la evaporación, se encuentren en esta localidad. Por otro lado, no puede descartarse la influencia de la topografía, como puede observarse en la figura 15, los valores más bajos de conductividad se encuentran ubicadas en la zona norte, donde se presentan las mayores alturas topográficas, siendo una posible zona de recarga, por tanto el tiempo de interacción de estas aguas con las rocas circundantes al acuífero será menor. Igualmente los valores altos registrados en la zona este se adjudican a que la misma es una zona de descarga, como consecuencia aumenta la cantidad de iones en solución debido a que la interacción agua-roca es más prolongada en esta zona.



**Figura 15. Variabilidad de la conductividad y pH**

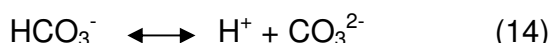
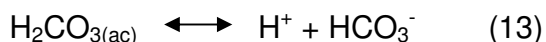
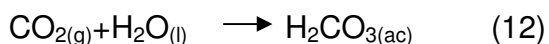


**Figura 16. Distribución espacial de la conductividad**

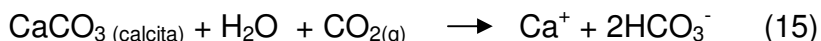
### pH

El pH medido en esta zona presenta poca variación, como muestra la figura 15 con un valor máximo de 7,6, un mínimo de 5,8 unidades de pH y una mediana 6,7 unidades de pH; sin embargo, espacialmente existe una clara diferencia entre los sectores Charallave y Paracotos. Nótese que los valores de pH más altos están ubicados hacia el noreste correspondiente a los sectores de Paracotos y Maitana. Por otro lado, en la zona este en Charallave, son reportados los valores menores de pH (figura 17).

En la literatura se señala que, la reacción que controla principalmente el pH de los cuerpos hídricos, es la interacción del CO<sub>2</sub> atmosférico con el agua, que puede representarse por las siguientes ecuaciones:

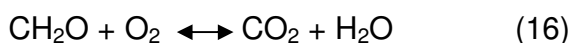


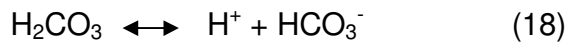
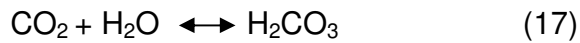
Estas reacciones aportan H<sup>+</sup> al medio acuoso, sin embargo estos protones reaccionan alterando minerales como la calcita y otros carbonatos, así como a minerales silicatados, llevando a solución especies como Ca<sup>+</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Gamboa, 2007). Este proceso puede ser ejemplificado mediante la siguiente ecuación:



El proceso anteriormente señalado, pudiera ser el que controla el pH en la zona de Paracotos, ya que la litología de la zona está caracterizada por poseer cuerpos rocosos con carbonatos y rocas sedimentarias de cemento calcáreo presente en las formaciones Paracotos y Tucutuemo (González de Juana et al., 1980). No obstante, es prudente tomar en cuenta que procesos de menor escala como la disolución de aluminosilicatos, la oxidación de sulfuros o la precipitación de sales y el aporte atmosférico, pudieran estar interviniendo en el comportamiento del pH en la zona.

Por otro lado, Kattan (2006) propone el descenso del pH en áreas intervenidas por el hombre, debido a la percolación de aguas contaminadas al acuífero. Esto es debido a que como producto de la oxidación de la materia orgánica, ocurre el aporte de grandes concentraciones de H<sup>+</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Este proceso puede representarse a través de las siguientes ecuaciones:





Estas reacciones pudieran explicar el bajo pH encontrado en la región de Charallave, en donde son realizadas actividades como la industrial, doméstica y agropecuaria, además de estar en la zona más cercana al relleno sanitario La Bonanza.

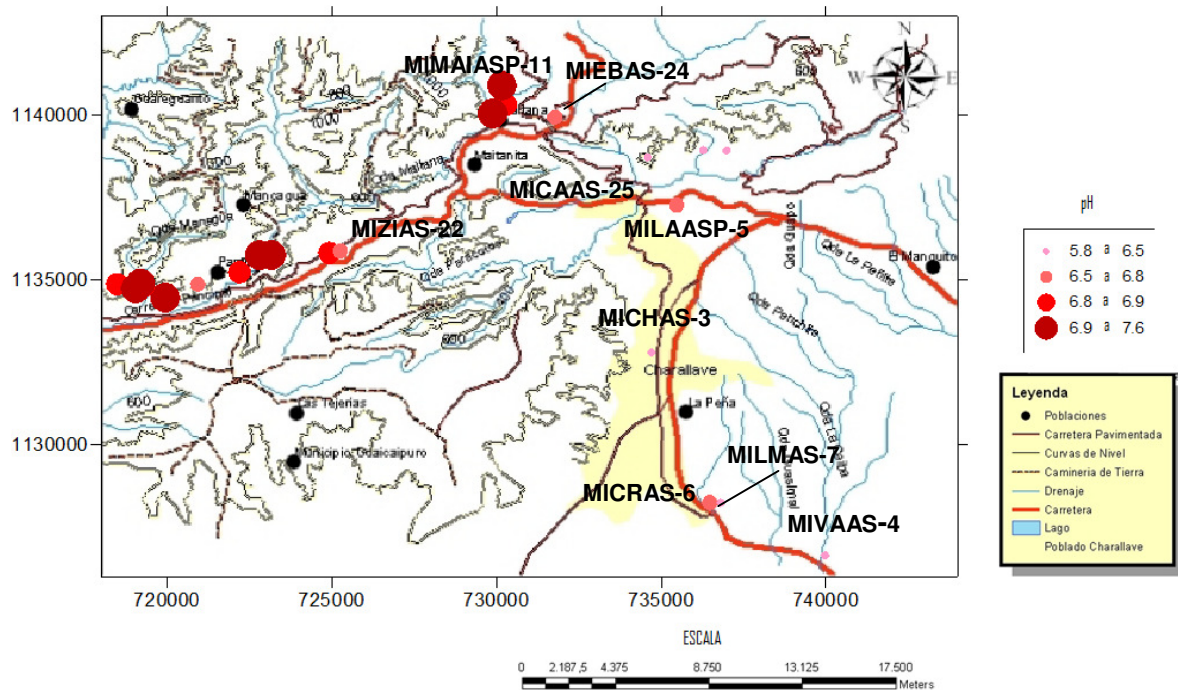


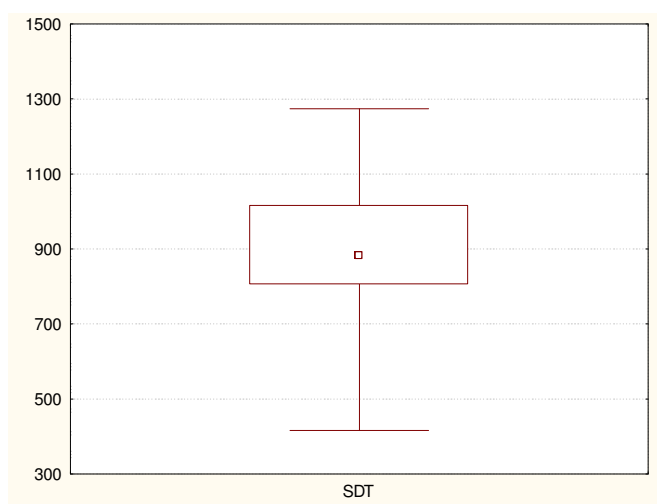
Figura 17. Distribución espacial del pH

### Sólidos disueltos totales (SDT)

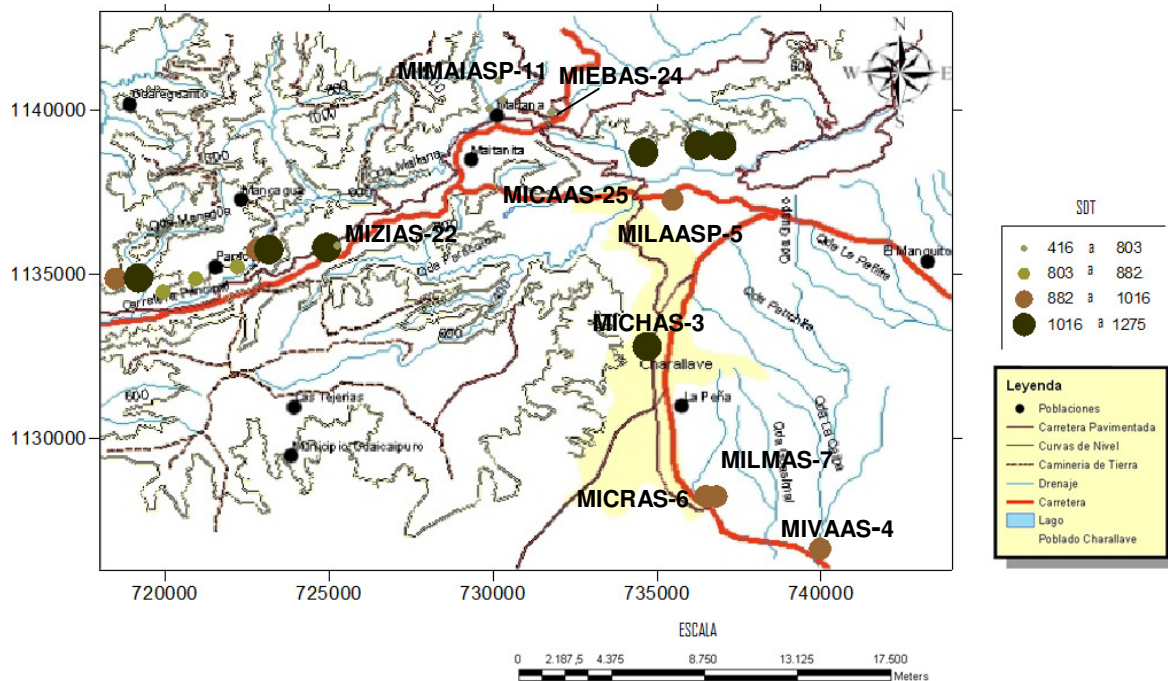
Los valores de sólidos disueltos totales (SDT) obtenidos mediante la sumatoria de todas las especies iónicas determinadas en las muestras de agua subterránea, están entre 416 mg/L y 1275 mg/L, con una mediana de 882 mg/L (figura 18). La distribución espacial de este parámetro observada en la figura 19, revela que las concentraciones más altas de SDT corresponden a las zonas este y oeste del área estudiada; mientras que hacia la zona norte las concentraciones son menores. Es importante destacar que el comportamiento observado para este parámetro es similar al de la conductividad, esto ocurre debido a que este parámetro de la concentración depende de la concentración de iones en solución.

Hem (1985) indica que en el flujo subterráneo, en la medida en que se avanza hacia la zona de descarga, aumenta la concentración iónica de las aguas. Esto explica por qué se incrementan los valores de la conductividad y los SDT. Dicho patrón queda evidenciado en la figura 18, ya que los altos topográficos ubicados al norte, asociados a la zona de recarga, es la que posee los valores más bajos de SDT; mientras que, la zona de descarga ubicadas al este y oeste, posee los valores más elevados.

Custodio y Llamas (1976), indican que en las aéreas de recarga las aguas subterráneas se caracterizan por tener bajas concentraciones de SDT, debido a su corto tiempo de residencia. Por su parte, las áreas de descarga, producto del mayor tiempo de contacto del agua con el sustrato rocoso, la concentración de SDT es frecuentemente más alta.



**Figura 18. Variabilidad espacial de SDT**



**Figura 19. Distribución espacial de SDT**

#### 4.2.3 Cationes Mayoritarios

La caja gráfica elaborada para el  $\text{Na}^+$ , mostrada en la figura 20, indica que sus concentraciones varían en un intervalo de 1,3 y 12,9 mg/L con una mediana de 2,9 mg/L. La tendencia presentada por el  $\text{Na}^+$  está sesgada hacia los valores bajos. Por otro lado, las concentraciones de  $\text{Na}^+$  obtenidas, pudieran estar asociadas al proceso de interacción del agua con los sedimentos, a través de procesos como intercambio

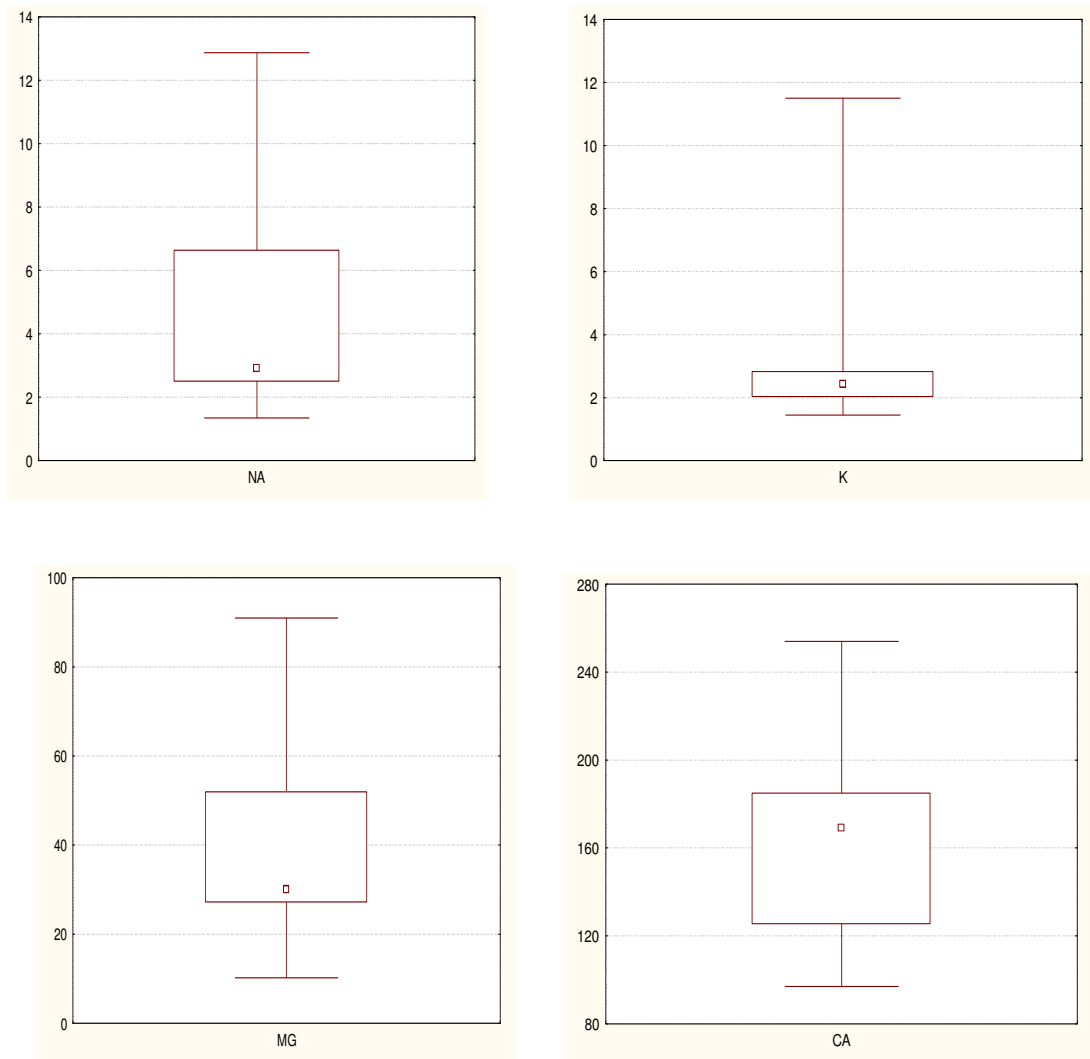
catatónico y la hidrólisis de feldespatos. Custodio y Llamas (1976), señalan que en zonas áridas, el  $\text{Na}^+$  en las aguas subterráneas puede provenir del intercambio iónico, la disolución de feldespatos y por la disolución de sales como la halita.

Por su parte, los valores de  $\text{K}^+$  están entre 1,4 y 3,2 mg/L, con una mediana de 2,4mg/L (figura 20) A pesar que las concentraciones son relativamente bajas, fueron identificados tres valores que pueden ser considerados anómalos. Entre ellos está el correspondiente a la muestra MICHAS-3 con una concentración de 11,5 mg/L, captada en el centro de la ciudad de Charallave; la muestra MILAASP-5 correspondiente a un agua superficial, específicamente a la quebrada Aguitas, espacialmente cercana al relleno sanitario La Bonanza, con un valor de 6,1mg/L; finalmente la muestra MICRAS-6, captada en un pozo con solo 10 metros de profundidad, ubicado en una finca con una actividad agrícola y ganadera activa, cuya concentración de  $\text{K}^+$  es 4,3 mg/L. Custodio y Llamas (1976) señala que posibles fuentes del ión  $\text{K}^+$  está asociada con las actividades antrópicas, expresadas en la agricultura y los desechos domésticos; por ello, se considera que la concentración elevada de  $\text{K}^+$  en estas muestras pudiera estar vinculada a estas fuentes.

Asimismo, la caja gráfica obtenida para el  $\text{Ca}^{2+}$  (figura 20), muestra que las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  tienen como mínimo 97 mg/L y como máximo 253 mg/L y una mediana de 169 mg/L. Debe resaltarse que esta es la especie con mayor concentración en la zona, probablemente asociada a la disolución de minerales carbonatados, yeso o anhidrita, así como a minerales silicatados (Custodio y Llamas (1984); Navarro, (2007)). Por otro lado, las concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$  oscilan entre 10 a 81mg/L con una mediana de 30 mg/L y un valor anómalo de 91 mg/L correspondiente a la muestra MICHAS-3 (figura 20). Al igual que el  $\text{Ca}^{2+}$ , la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  está ligada con la presencia de minerales carbonatados como calcita y dolomita y probablemente de silicatos magnésicos y ferromagnésicos como el diópsido, tremolita, serpentina y talco. (Custidio y Llamas, (1976); Kattan, (2006)). González de Juana et al. (1980) y CECPV (2009), indican que las unidades litológicas de la región de Charallave y Paracotos, están dominadas por la presencia de rocas sedimentarias con cemento calcáreo como margas, areniscas,



conglomerados y en menor proporción rocas metavolcánicas ferromagnesianas en la formación Urape.



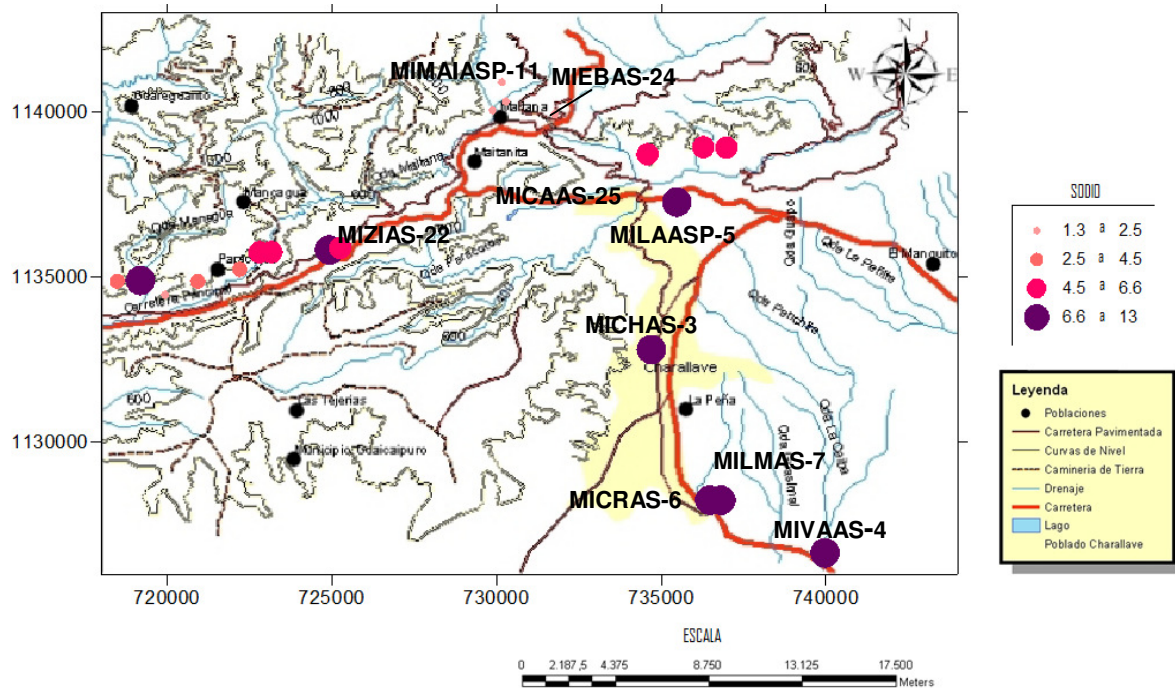
**Figura 20. Concentración de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$**

## Sodio

La distribución espacial del  $\text{Na}^+$  puede observarse en la figura 21, nótese que las mayores concentraciones están ubicadas en las zonas topográficamente más bajas, correspondiente a la región sur-este y oeste, donde está ubicada la región de Charallave. En este sector se obtuvo el mayor valor de  $\text{Na}^+$ , referido a la muestra MICHAS-3. Sin embargo, las muestras correspondientes al sector de Maitana ubicado en la zona norte, presentan los menores valores de concentración.

El ión  $\text{Na}^+$  se caracteriza por poseer una alta solubilidad y difícil de precipitar; comúnmente proviene de la hidrólisis de los feldespatos, feldespatoides y otros silicatos que lo contienen; así como por el lavado de sedimentos de origen marino a través del cambio de bases con las arcillas depositadas en este ambiente. Localmente, puede proceder de la disolución de evaporitas como la sal gema ( $\text{NaCl}$ ) o sulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Custodio y Llamas, 1976).

Sin embargo, a juzgar por las bajas concentraciones que fueron obtenidas en general para esta zona, el  $\text{Na}^+$  pudiera estar controlado tanto por el factor climático, que pareciera estar provocando la precipitación de sales y propiciando su disminución en las aguas subterráneas, como por el factor topográfico, ya que en la zonas de recarga o zonas que presentan las mayores expresiones topográficas, el tiempo de interacción agua-roca es menor y por lo tanto la concentración de iones es menor (Custodio y Llamas, 1976). Asimismo, las zonas más bajas como las zonas de Charallave y parte de Paracotos presentan concentraciones mayores, debido a que son zonas de probable descarga y la interacción con el medio por el cual circula, es mayor.



**Figura 21. Distribución espacial de Na<sup>+</sup>**

### Potasio

El ión K<sup>+</sup> es uno de los que presentan los menores valores de concentración en la zona; no obstante, en la figura 22 es posible notar que las relativamente mayores concentraciones de K<sup>+</sup> están ubicadas en la zona oeste y este, correspondientes a las regiones de Paracotos y Charallave, respectivamente. Estos altos valores están representados por las muestras MICHAS-3, MILAASP-5 y MICRAS-6.

El K<sup>+</sup> en aguas naturales es generalmente el producto de la meteorización de minerales silicatados ricos en K<sup>+</sup> como la ortosa, por la disolución de sales como la silvinita y por el aporte del ión por parte de las aguas meteóricas. En la zona de estudio el K<sup>+</sup> presenta un comportamiento muy similar al del Na<sup>+</sup>, lo que permite inferir que los procesos que controlan la composición de estos iones en las aguas

son los mismos. En ese sentido, es probable que el factor climático y el topográfico influyan en esta composición en las aguas de los sectores Paracotos y Charallave.

Por otro lado, Custodio Llamas (1976) señalan que el ion  $K^+$  puede ser usado como un trazador para identificar actividad antrópica, ya que ha sido demostrada la presencia de este ion en zonas donde se desarrollan faenas industriales y agrícolas. Puede considerarse esta como la razón por la que fueron detectados los valores mas altos hacia las zonas mas urbanizadas y con mayor actividad industrial, en el caso de Charallave y agrícola, en el caso de Paracotos.

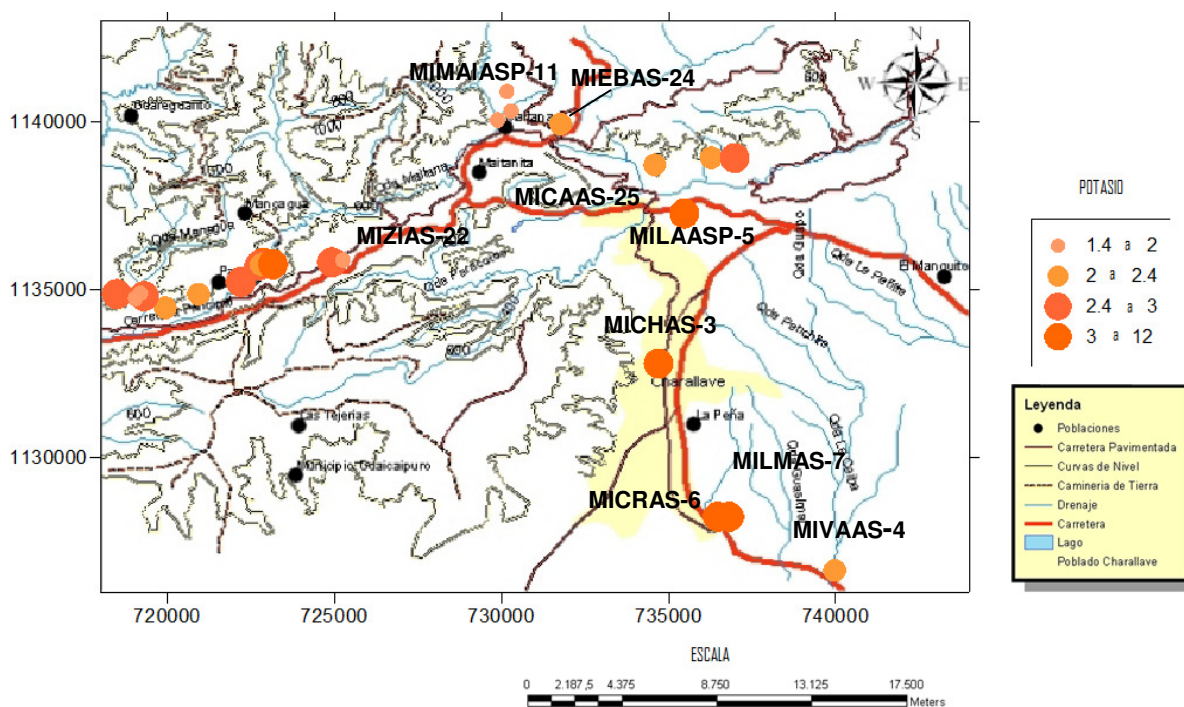
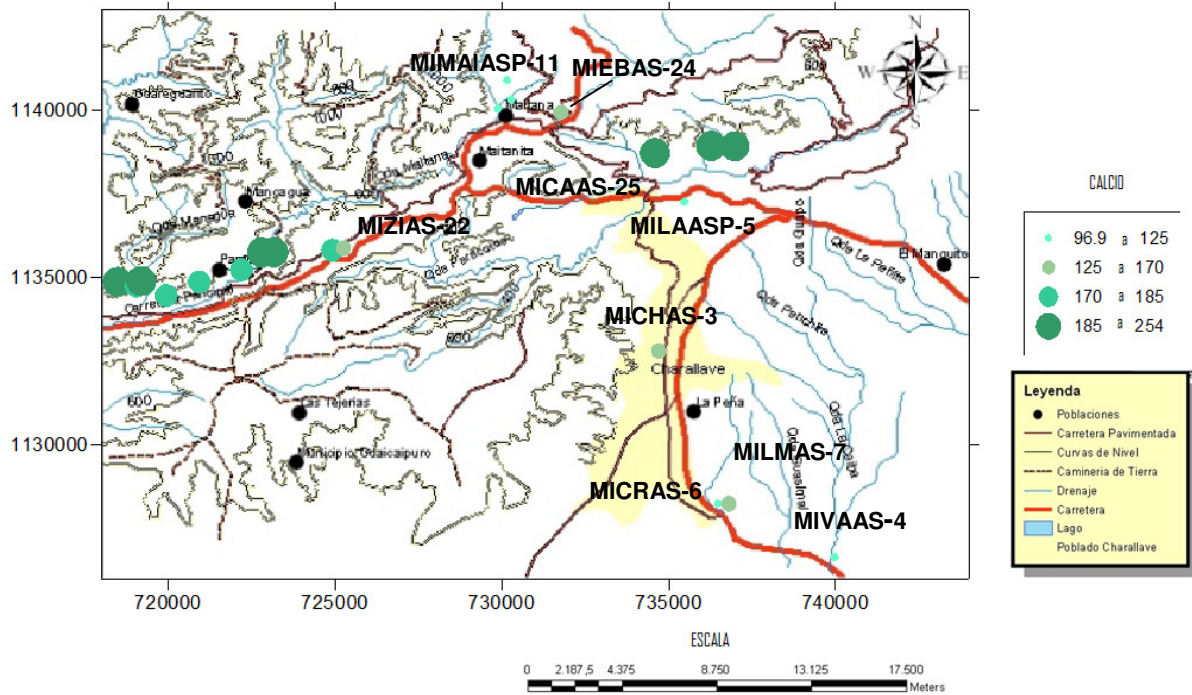


Figura 22. Distribución espacial de  $K^+$

## Calcio

Espacialmente, el  $\text{Ca}^+$  presenta las mayores concentraciones en la zona oeste, correspondiente a la región de Paracotos; por su parte, las muestras MIVCAS-1, MIVCAS-2 y MIZIAS-25 ubicadas al este en el sector de Charallave, poseen los valores más altos de este ión (figura 23). Al igual que los cationes antes descritos, el factor correspondiente a la topografía parece influir en la distribución espacial del  $\text{Ca}^{2+}$ , notándose las mayores concentraciones hacia la zona de descarga y las menores, en la zona de recarga

Los mayores valores de  $\text{Ca}^+$  parecieran estar asociadas a la existencia varias fuentes del mismo. Este ión está presente en las aguas naturales debido a su interacción con minerales carbonatados como la calcita, así como con minerales como yeso y anhidrita; además del aporte de  $\text{Ca}^+$  producto del ataque de los feldespatos (Domenico y Schwartz, 1990). González de Juana et al. (1980) y el CECPV (2009) señalan que la Formación Tuy presente en la región estudiada, se caracteriza por estar constituida por minerales ricos en  $\text{Ca}^+$  como calcita, yeso y plagioclasa cálcica. En este sentido, la hidrólisis de estos minerales permite explicar la presencia de las aguas tipo  $\text{Ca}^+-\text{Mg}^+-\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Ca}^+-\text{Mg}^+-\text{HCO}_3^-$ , identificadas en la zona de estudio. Esto conlleva a señalar que el proceso de interacción agua-roca, es uno de los principales controladores de la incorporación de estos iones a las aguas subterráneas.



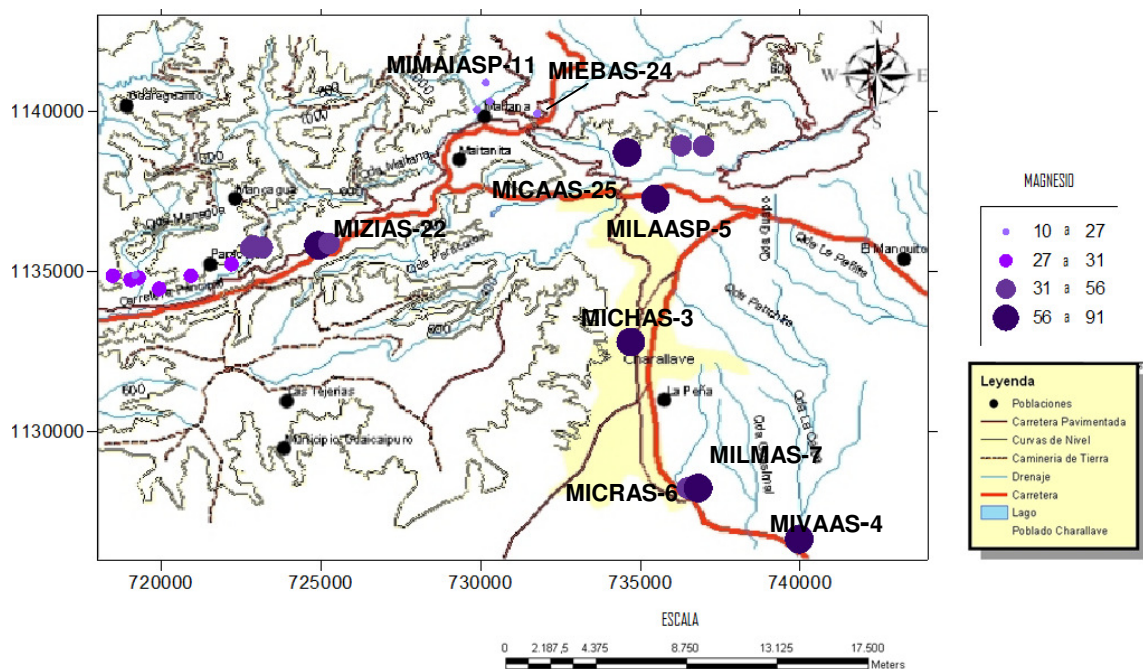
**Figura 23. Distribución espacial  $\text{Ca}^{2+}$**

### Magnesio

El  $\text{Mg}^{2+}$  al igual que el  $\text{Ca}^{2+}$ , es otro de los cationes predominantes en la composición de las aguas subterráneas estudiadas. La distribución espacial de este ión (figura 24), muestra un patrón similar al de los cationes antes descritos; es decir, sus mayores valores de concentración se ubican hacia las zonas este y oeste, mientras que en las zonas más altas consideradas como potencial recarga, en este caso al norte del área de estudio, las concentraciones son considerablemente más bajas. No obstante, puede señalarse que este ión es el que más variabilidad posee en la distribución de los datos.



Mohammand (2005) señala que la presencia de  $Mg^{2+}$  en las aguas está vinculado a la disolución de minerales como las calizas dolomíticas y las dolomías ricas en magnesio. Asimismo, la hidrólisis de minerales como silicatos magnésicos y ferromagnésicos, aportan  $Mg^{2+}$  al medio, ya que estos son bastante susceptibles a la solubilización. González de Juana et al. (1980) y CECPV (2009) reportan minerales como diópsido, tremolita, serpentina y talco presentes en rocas metamórficas, pertenecientes a las formaciones circundantes a la formación Tuy.



**Figura 24. Distribución espacial de  $Mg^{2+}$**

Los aniones presentes en las aguas subterráneas del área de estudio son principalmente el  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  y en menor proporción el  $NO_3^-$ . A continuación se hará una breve discusión de la variabilidad y el comportamiento de estos aniones determinados en las muestras de agua. La variación de los aniones y la distribución de los datos obtenidos, expresados a través de cajas gráficas pueden ser observadas en la figura 25. Mientras que los datos detallados de cada uno de los aniones son mostrados en el Apéndice B.

#### 4.2.4 Aniones Mayoritarios

El anión predominante en todas las muestras de agua es el  $\text{HCO}_3^-$ , cuyo valor máximo es de 528 mg/L y un mínimo de 370 mg/L, con una mediana de 417 mg/L. Asimismo, presenta dos valores anómalos que tomando como referencia a la mediana determinada, son de menor concentración, con valores de 229 mg/L para las muestras MIMAIASP-11 y MIMAIASP-12 y 252 mg/L que corresponde a la muestra MIMAIASP-10. Vale apuntar que esta última muestra fue captada en un pozo; mientras que las dos con menor valor, corresponden a muestras de quebrada. El  $\text{HCO}_3^-$  es común en las aguas naturales, frecuentemente originado por la interacción del  $\text{CO}_2$  atmosférico con el agua. Este posteriormente es aportado a través de la percolación o infiltración del agua hacia los acuíferos. Aunque es de notar su origen en las aguas también puede estar vinculado a reacciones que propician la disolución de carbonatos, además del aporte producto de la meteorización de silicatos como feldespatos, plagioclasas y piroxenos (Ayala, 2006).

Por su parte, el ión  $\text{SO}_4^{2-}$  es el segundo anión más abundante en estas aguas con un valor máximo de 208 mg/L, un mínimo de 57 mg/L y una mediana de 185 mg/L, presentando dos valores anómalos, uno correspondiente a la muestra de agua subterránea MIPCAS-16 con un valor de 350 mg/L, y un segundo valor de 437 mg/L en la muestra MICAAS-25. El origen del ión  $\text{SO}_4^{2-}$  en las aguas subterráneas es principalmente debido a la disolución de sales como la anhidrita y el yeso. Sin embargo, no se puede descartar el aporte de  $\text{SO}_4^{2-}$  producto de la oxidación de sulfuros presentes en minerales como piritita (Gamboa, 2007).

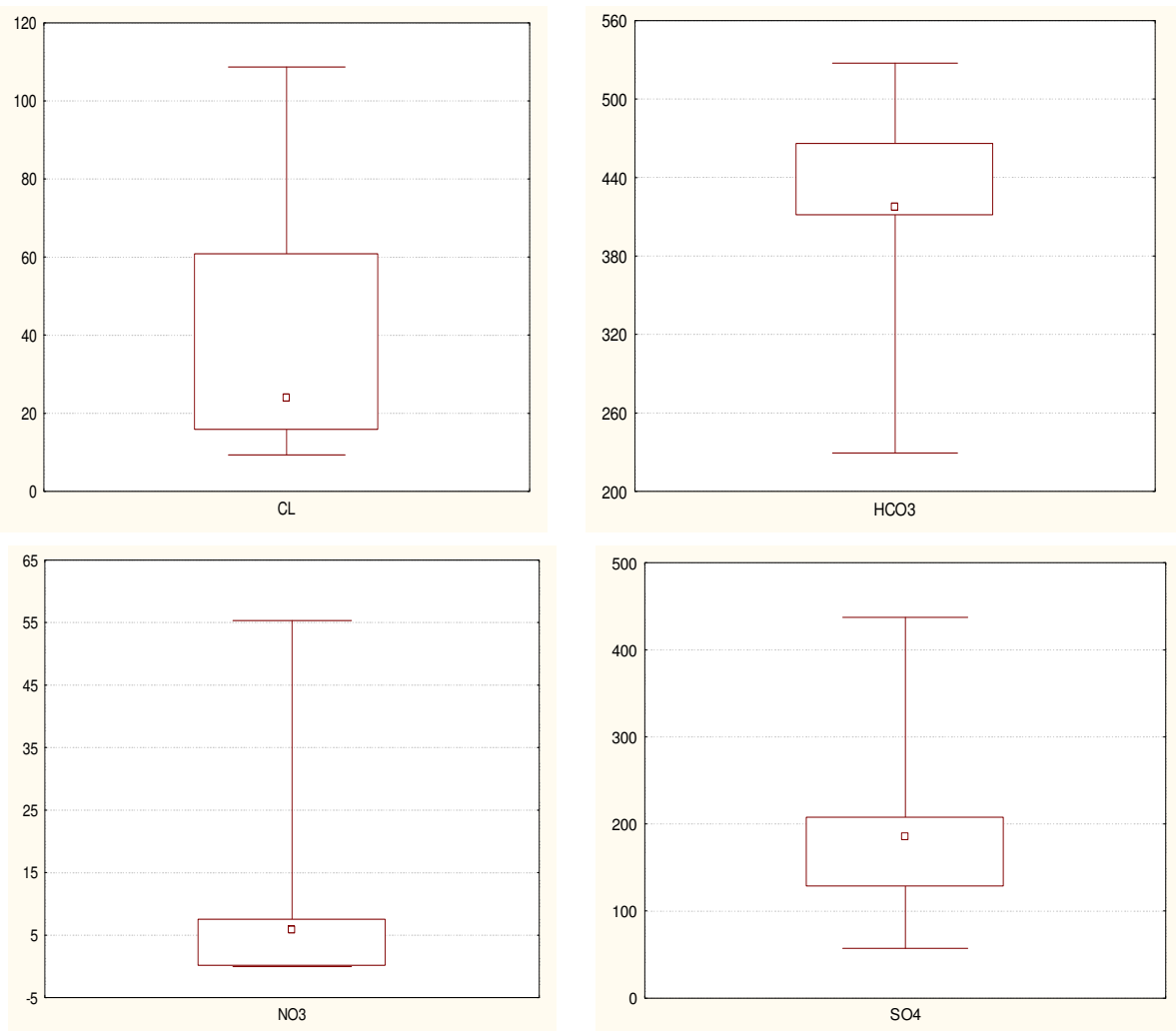
El  $\text{Cl}^-$  y el  $\text{NO}_3^-$  son los aniones de menor concentración; en este sentido, el ión  $\text{Cl}^-$  está en un amplio intervalo de 109 mg/L a 9 mg/L con una mediana de 24 mg/L (figura 25). Los iones cloruro son comunes en aguas subterráneas ya que se encuentran asociados a sales muy solubles como la halita, no descartando el aporte atmosférico que llega a los acuíferos por infiltración desde los suelos. Aunque, es



frecuente determinar que los altos valores sean consecuencia de las actividades del hombre a través de la infiltración de aguas residuales hacia el subsuelo.

El ión  $\text{NO}_3^-$  presente en altas concentraciones en las aguas para uso doméstico pueden ser nocivas para la salud, además de ser un trazador de contaminación ambiental. Este anión está asociado directamente con la actividad antrópica, en particular a las actividades agrícolas, industriales y domésticas. En la zona de estudio las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  varían de no detectado a 14,3 mg/L, siendo la mediana de 5,8 mg/L y un valor anómalo de 55,3 mg/L, correspondiente a la muestra de agua superficial MILAASP-5; mientras que, la muestra de pozo con mayor concentración corresponde a MICHAS-3, ambas son utilizadas para uso doméstico.

Es importante destacar que según la EPA (2002) y el Decreto 883 (Gaceta oficial, 2005), los valores mínimos permitidos de esta especie en aguas para consumo es de 10 mg/L. Esto permite señalar la existencia de áreas probablemente contaminadas, quizás como consecuencia de las diversas actividades antrópicas realizadas en la región de Charallave y Paracotos, evidenciada a través del acelerado desarrollo urbanístico, cuyas aguas residuales pueden ser infiltradas hacia los acuíferos de la región.



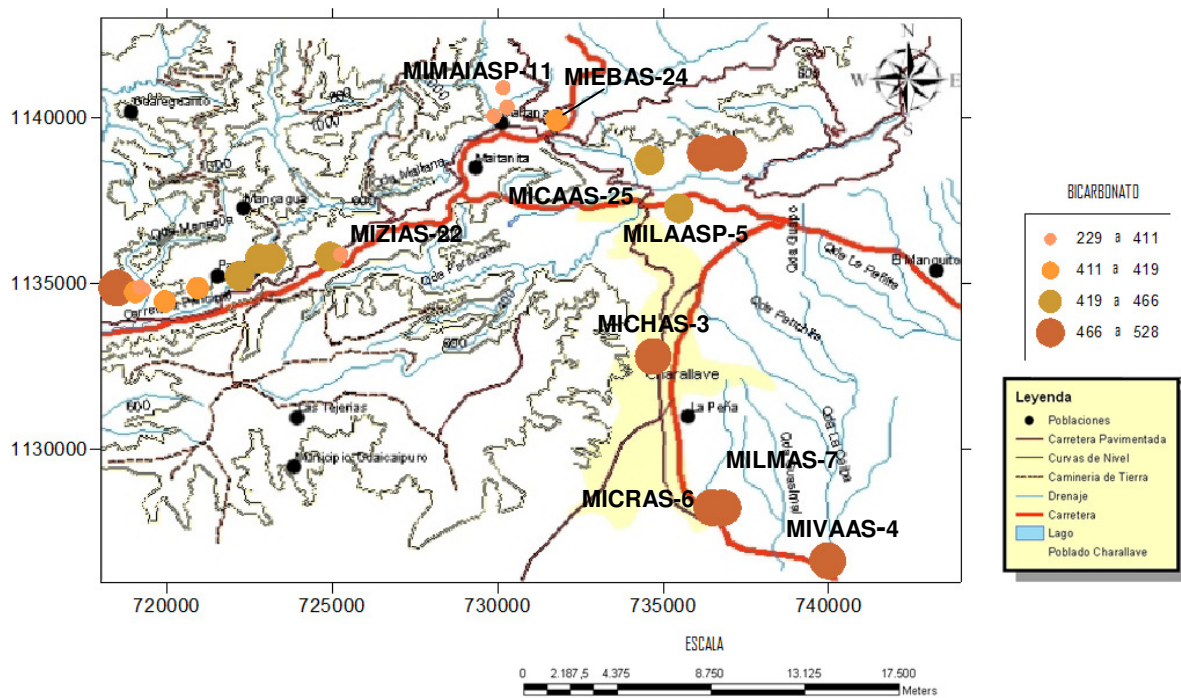
**Figura 25. Concentración de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$**

### Bicarbonato

La distribución del  $\text{HCO}_3^-$  es mostrada en la figura 26, nótese que las mayores concentraciones están ubicadas en las zonas este y oeste del área de estudio; mientras que la zona norte están los menores valores de este anión. Custidio y Llamas, (1976) indican que la presencia de este ión en las aguas subterráneas está fuertemente vinculada con la disociación de  $\text{CO}_2$  atmosférico; asimismo una fuente importante es la disolución de carbonatos, por ello es de esperarse que su comportamiento y distribución espacial sean similares los del  $\text{Ca}^{2+}$ . Sin embargo Kattan (2006), señala que la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  también puede ser producto de reacciones de oxidación de la materia orgánica. Por otro lado, autores como

Jeong (2001) y Matthiensen (2007) indican que las altas concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$ , producto de la oxidación de la materia orgánica, puede estar relacionada con lixiviados provenientes de rellenos sanitarios.

Atendiendo a los bajos valores de pH observados hacia la zona este del área de estudio, donde además fueron determinadas altas concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$ , así como considerando la importante actividad antrópica que es realizada en este sector, pudiera señalarse que el  $\text{HCO}_3^-$  puede derivarse de la oxidación de la materia orgánica.



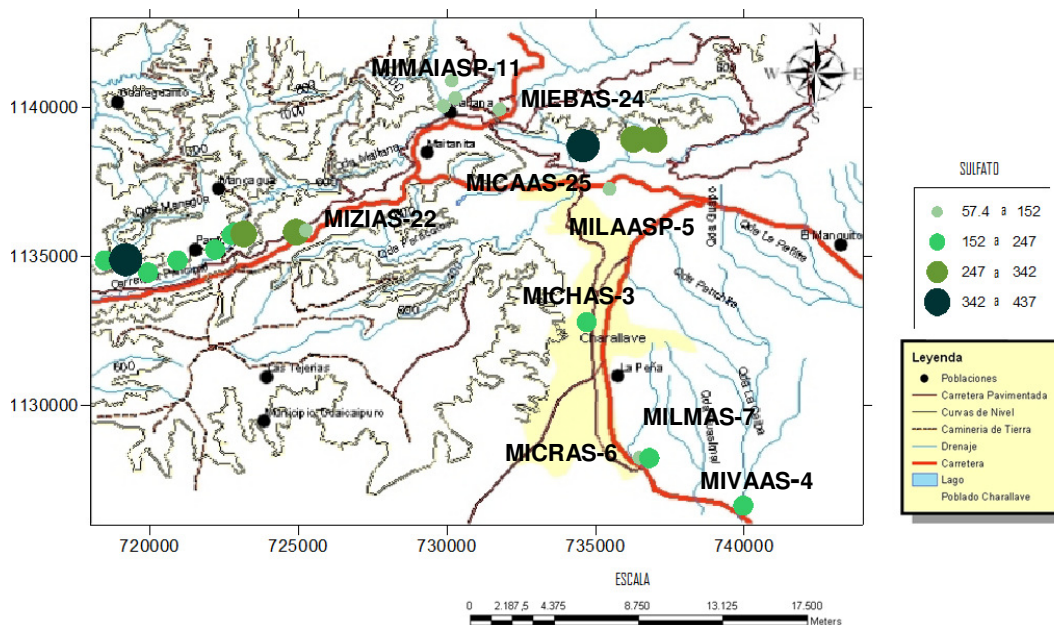
**Figura 26. Distribución espacial de  $\text{HCO}_3^-$**

### Sulfato

La distribución espacial obtenida para el  $\text{SO}_4^{2-}$  mostrada en la figura 27, es similar a la del  $\text{Ca}^{2+}$ . Obsérvese que las mayores concentraciones del anión están ubicadas al oeste del área de estudio, mientras que hacia el sector este, solo las muestras MIVCAS-1, MIVCAS-2 y MICAAS-25 poseen concentraciones elevadas.

Dicho comportamiento permite señalar que una de las posibles fuentes de estos iones puede ser la disolución de yeso y/o anhidrita (Tarits, 2006). Hem (1985) y Custudio y Llamas (1976) indican que la principal fuente de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las aguas subterráneas, proviene de la disolución del yeso y de sulfuros como la pirita. Sin embargo, en la litología reportada para esta zona no señalan la presencia de ninguno de estos minerales; no obstante, Drever (1997) propone un estudio de isotopos de azufre para distinguir entre estas dos alternativas.

Por otro lado, Panagopoulos (2006), quien reportó concentraciones de 148 mg/L, atribuye la presencia de sulfatos en las aguas subterráneas, a contaminación por el uso de fertilizantes. No obstante, Rapti-Caputo (2006) señala que las aguas subterráneas cercanas a rellenos sanitarios pueden tener concentraciones elevadas de  $\text{SO}_4^{2-}$ .



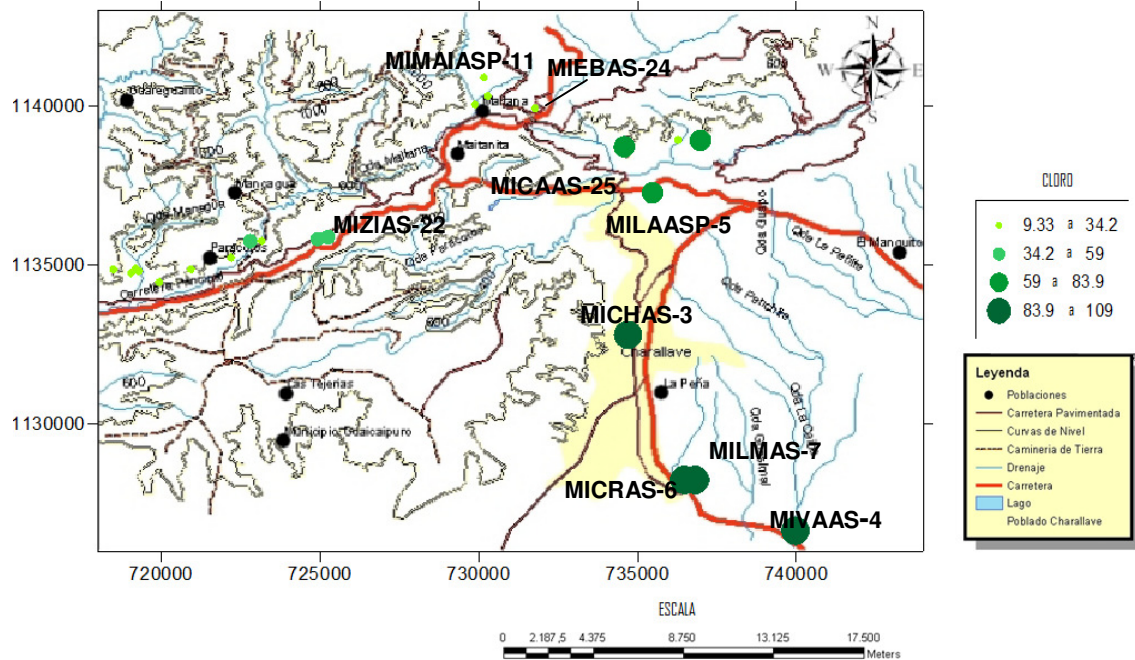
**Figura 27. Distribución espacial de  $\text{SO}_4^{2-}$**

## Cloruros

La distribución de  $\text{Cl}^-$  mostrada en la figura 28 revela que su concentración es menor en la zona norte y oeste, mientras que en la zona este, donde se ubica la ciudad de Charallave, fueron detectadas las mayores concentraciones de  $\text{Cl}^-$ . Según el Custidio y Llamas (1976) el principal aporte de  $\text{Cl}^-$ , es el proveniente de la disolución de evaporitas como la halita y en poca proporción de la meteorización de rocas ígneas y metamórficas. Sin embargo, este autor asegura que los vertidos urbanos e industriales pueden aportar cantidades importantes de este ión. Esto pudiera explicar las mayores concentraciones de  $\text{Cl}^-$ , en la zona de Charallave, la cual se trata de la zona más urbanizada y de mayor desarrollo industrial.

No obstante, no debe ser descartado el factor topográfico, ya que el sector de Charallave, está ubicado en lo pudiese considerarse como una zona de descarga, donde como consecuencia de del proceso de evolución geoquímica, las aguas subterráneas tiendan a enriquecerse en sales. Asimismo debe resaltarse las condiciones climáticas de este sector que pueden facilitar la precipitación de sales durante los eventos de evaporación.

Es importante resaltar que en general, exceptuando el  $\text{NO}_3^-$ , los restantes iones determinados cumplen con el mismo patrón que el seguido por el  $\text{Cl}^-$ .



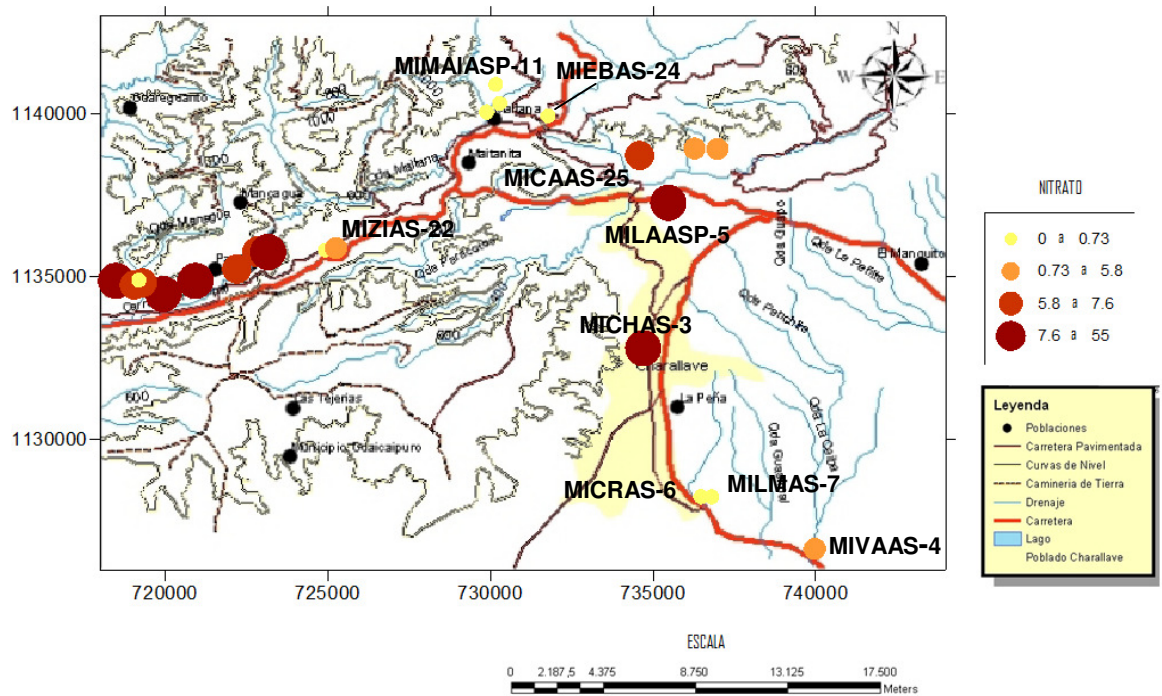
**Figura 28. Distribución espacial de Cl<sup>-</sup>**

### Nitrato

En general, las principales fuentes de  $\text{NO}_3^-$  están asociadas a la nitrificación, la descomposición de materia orgánica y la contaminación urbana, industrial y ganadera (Custodio y Llamas (1976); Isaka (2006); Böhlke (2006)). La contribución por aporte atmosférico es muy pequeña, por tanto el proceso que controla las altas concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  es la actividad antrópica (Jeong, 2001).

En la zona de estudio la distribución espacial del  $\text{NO}_3^-$  puede observarse en la figura 29, donde los valores más altos son identificados hacia el sector de Paracotos. En esta área la actividad agrícola y ganadera está más desarrollada con respecto a los otros sectores. Por su parte, hacia la región sur de la zona de estudio, puede notarse que las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  son relativamente bajas; sin embargo, la muestra MICHAS-3 captada en la ciudad de Charallave, arrojó el valor de concentración más alto. Dicha anomalía pareciera estar reflejando el proceso de contaminación debido a las actividades urbanas, cuyas aguas residuales podrían estar siendo infiltradas hacia el subsuelo.



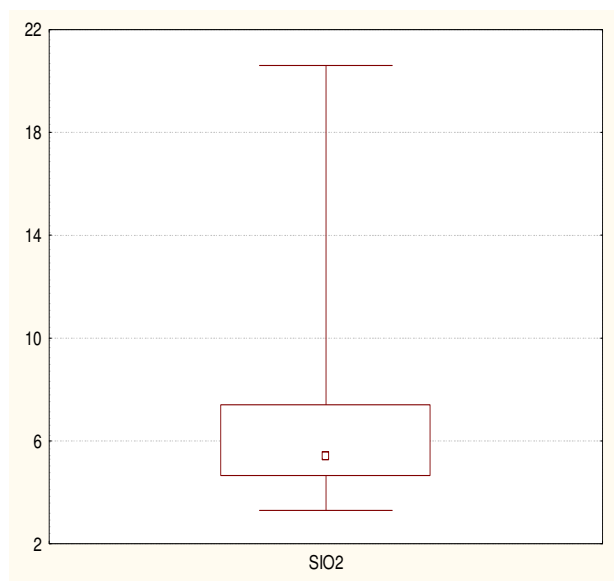


**Figura 29. Distribución espacial de  $\text{NO}_3^-$**

#### 4.2.5. Sílice disuelta ( $\text{SiO}_2$ )

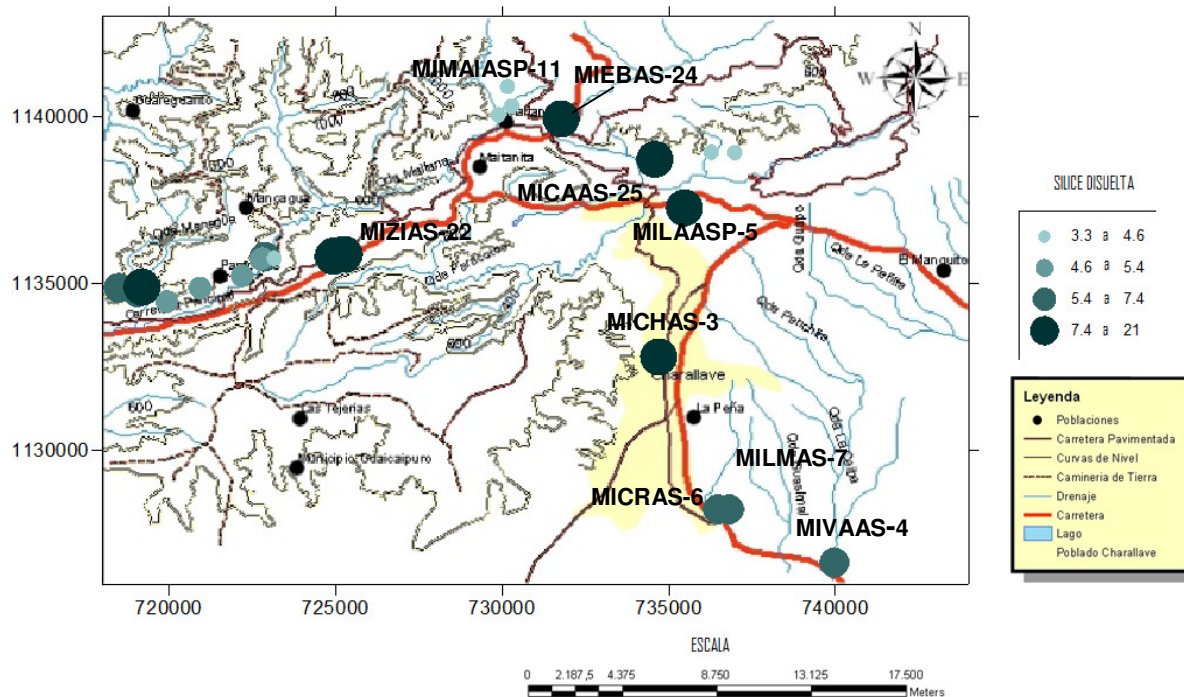
La  $\text{SiO}_2$  es una especie química que se encuentra en las aguas subterráneas a causa del ataque de silicatos solubles. El pH es un factor determinante en la solubilización de esta especie ya que cuando este disminuye precipita sílice (Custodio y Llamas 1976). La caja gráfica construida para la  $\text{SiO}_2$  (figura 30), muestra que los valores oscilan entre 3,3 y 20,6 mg/L, con una mediana de 5,4 mg/L; notándose una distribución bastante asimétrica, con pocos valores cuyas concentraciones son mayores a 10 mg/L correspondientes a las muestras MIZIAS-22, MIZIAS-23, MIEBAS-24 y MICAAS-25. Por su parte, la distribución espacial representada en la figura 31, indica que la  $\text{SiO}_2$  cumple un patrón similar al de los cationes, observándose que para las mayores alturas topográficas las concentraciones están por debajo de 5 mg/L; mientras que, para las menores alturas topográficas las concentraciones son mayores. Como ha sido discutido, esta tendencia es debido a que en las zonas de recarga las aguas tienen menor tiempo

de contacto con las rocas por donde circulan, por lo tanto se espera la disolución de sílice sea menor, por el contrario en las zonas bajas, el agua tiene mayor tiempo de residencia y mayor tiempo de contacto, por ello las concentraciones más elevadas se ubican en estas zonas.



**Figura 30. Concentración de SiO<sub>2</sub>**





**Figura 31. Distribución espacial de sílice disuelta  $\text{SiO}_2$**

#### 4.2.6. Elementos traza

Los elementos traza, a pesar de la baja concentración que presentan en las aguas subterráneas, son de gran importancia en la evaluación de la calidad de estas aguas, debido a que concentraciones muy pequeñas de metales como el Cd, Zn, Mn, Cu y Fe entre otros, pueden tener efectos negativos para la salud (EPA 2002). En el país el Decreto Presidencial 1508 (Gaceta Oficial, 2005), establece los valores máximos permitidos para estos elementos, con el fin de clasificar las aguas para los diversos usos, particularmente para verificar si son aptas para el consumo humano.

En la figura 32 están representadas a través de cajas gráficas, la variabilidad en las concentraciones de los elementos que fueron determinados en las muestras de aguas subterráneas de la zona estudiada. En este sentido, el Zn que varía entre

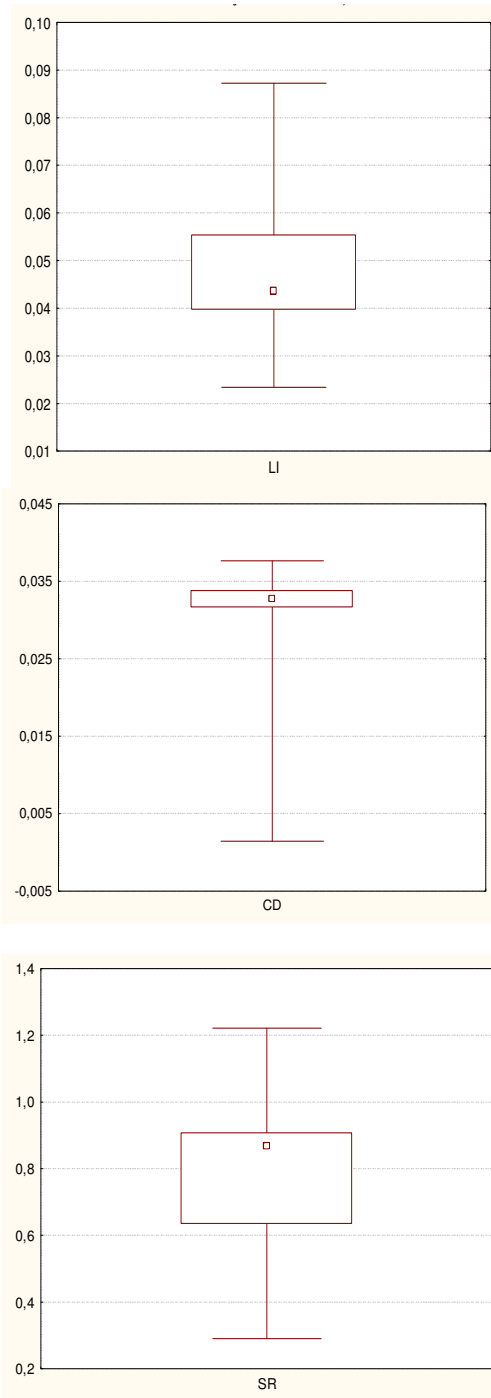
no detectado y 0,161 mg/L, con una mediana de 0,094 mg/L, este metal se encuentra de manera puntual en muy pocas muestras. El Zn puede ser encontrado formando fases minerales como la esfalerita (ZnS) ó la smithsonita (ZnCO<sub>3</sub>); sin embargo, Rapti-Caputo (2006) y Navarro (2007) consideran a este metal como trazador de contaminación ambiental.

Por su parte, el Li detectado en las mayoría de las muestras, exceptuando las captadas en el pozo MIMAIAS-10 y en la muestra MIMAIASP-11 correspondiente a la quebrada Maitana, cuyo valores van desde no detectado a 0,087 mg/L con una mediana de 0,043 mg/L; el Li tiende a sustituir al Mg en minerales como piroxenos, anfíboles y especialmente en micas como la Lepidolita (KLi<sub>2</sub>Al(Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>) (Mason, 1960).

Igualmente, el Sr fue determinado en todas las muestras de agua tanto subterráneas como superficiales, con concentraciones que están entre 0,29 y 1,22 mg/L y una mediana de 0,86 mg/L; el Sr puede estar en minerales como la plagioclasa sustituyendo al Ca o formando fases minerales como la estroncionita (SrCO<sub>3</sub>) y la celestina (SrSO<sub>4</sub>) (Gamboa, 2007).

Por otro lado, el Cd se clasifica geoquímicamente como un elemento calcófilo, puede formar fases minerales como CdS. Este metal es una especie considerada como muy tóxica y relativamente disponible (Rodríguez, 2001), en las muestras de la región de Charallave y Paracotos fue determinado en la mayoría de las muestras con valores que oscilan entre no detectado a 0,037 mg/L y una mediana de 0,033 mg/L.

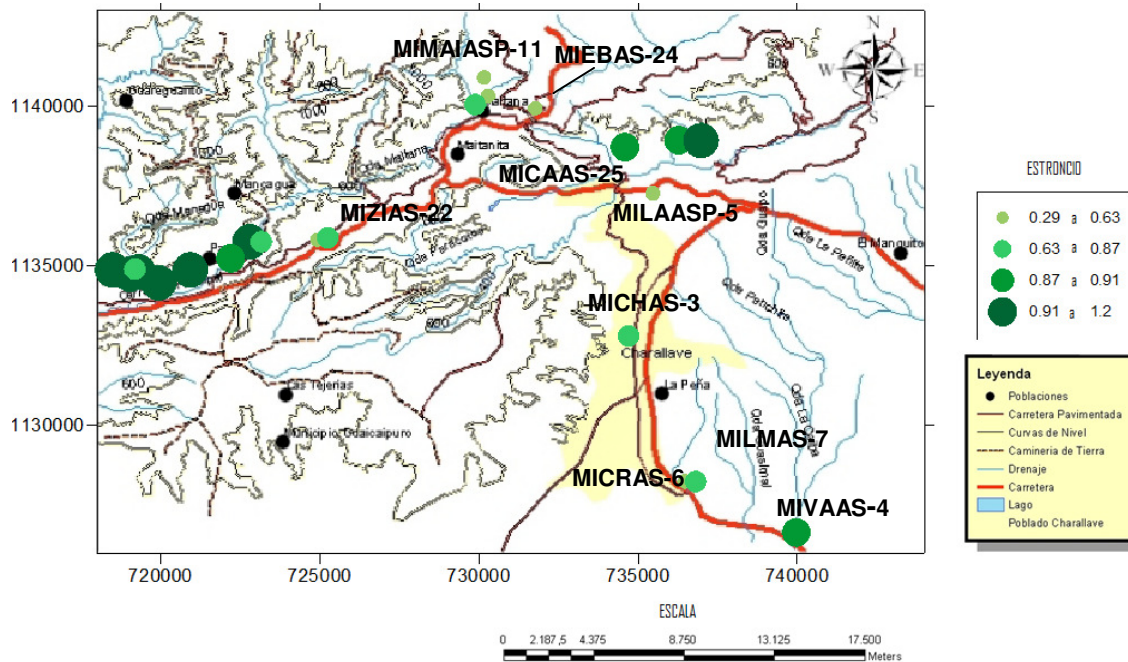
Finalmente, el Mn fue detectado en muy pocas muestras al igual que el Zn, con valores que van desde no detectado a 1,397 mg/L y con una mediana de 0,29mg/L. A pesar de ser un metal pesado no es considerado tóxico en concentraciones menores a 0,2 mg/L (Decreto 1508, Gaceta Oficial 2005).



**Figura 32. Concentraciones de elementos traza**

## Estroncio

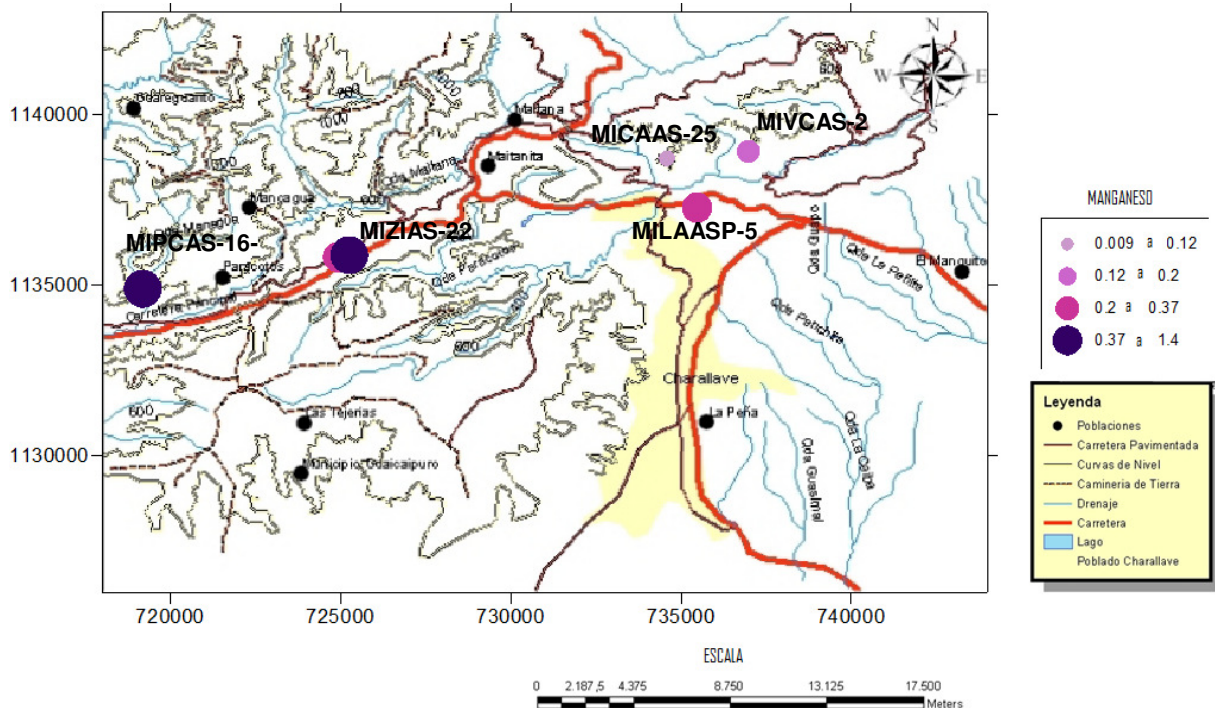
El Sr puede estar asociado naturalmente sustituyendo  $\text{Ca}^{2+}$  en minerales como las plagioclasas y al K en los feldespatos y en menor cantidad en las micas. También, puede estar presente en minerales constituyentes de rocas sedimentarias como las calizas y areniscas o bien formando fases minerales como la estroncianita y la celestina (Mason, 1960). De acuerdo, con la litología de la zona, que en su mayoría es sedimentaria, el origen del Sr puede tener como fuente la hidrólisis de los minerales como feldespatos y carbonatos presentes en estas rocas sedimentarias. Por otro lado, la distribución espacial del Sr representada en la figura 33, muestra que la distribución es similar a la obtenida para el ión  $\text{Ca}^{2+}$ , donde las concentraciones más altas son visualizadas en la zona oeste y noreste, por lo que se infiere que la fuente principal de Sr este asociada a minerales que contengan  $\text{Ca}^{2+}$ , debido a su asociación geoquímica.



**Figura 33. Distribución espacial de Sr**

## Manganeso

El Mn se encuentra de forma natural sustituyendo al Fe en minerales como piroxenos y micas presentes en rocas ígneas, también formando fases minerales como carbonato de manganeso ( $MnCO_3$ ) o rodocrosita, en la pirolusita ( $MnO_2$ ), la maganita ( $MnO(OH)$ ) o el psilomelano ( $MnO_2 \cdot H_2O$ ), este último mineral reportado en el CECPV (2009) como mineral presente en las formaciones en las formaciones circundantes Santa Isabel, el Chino y el Caño. Sin embargo, Pérez (2004) asocia el Mn con minerales producto de actividad hidrotermal, tal como la anhidrita; por ello al observar la distribución espacial en la figura 34 se puede inferir que la fuente de manganeso, pudiera estar asociada a la anhidrita, ya que coincide con las mayores concentraciones determinadas tanto para el  $Ca^{2+}$  como para el  $SO_4^-$  en la zona oeste, específicamente en Paracotos.



**Figura 34. Distribución espacial de Mn**

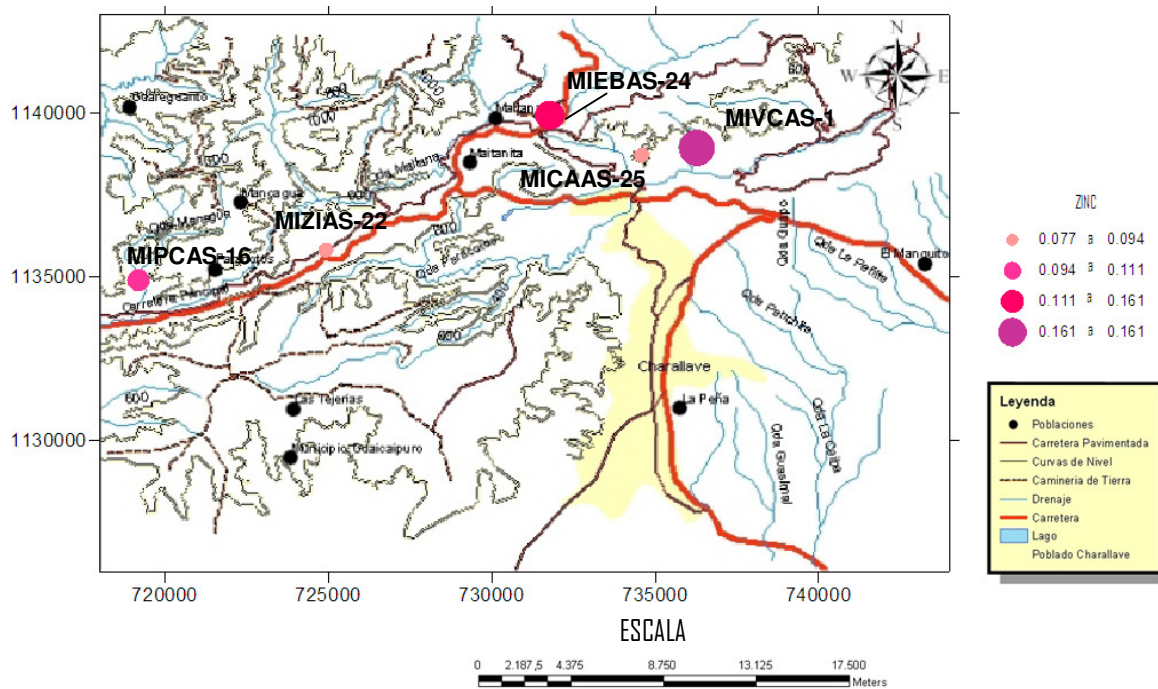
## Zinc

El Zinc fue detectado solo en 5 pozos, con valores de concentraciones muy bajos, menores a 5 mg/L; es pertinente señalar que este representa la concentración mínima permitida para este metal, según el Decreto Presidencial 1508 (Gaceta Oficial, 2005). Las muestras que presentaron los mayores valores de concentración fueron MIVCAS-1 y MIEBAS-24 de 0,161 y 0,111 mg/L, respectivamente.

La distribución espacial del Zn, representada en la figura 35 muestra que esta especie fue detectada en muy pocas muestras; la mayor concentración reportada fue de 0,161 mg/L, correspondiente a la muestra MIVCAS-1, ubicada al noreste de la zona estudiada.

Rodríguez (2001) indica que el Zn puede estar presente en rocas sedimentarias clásticas y en calizas en las fracciones arcillosas, por esto puede que la fuente de este metal este asociada a algunas de estas rocas, ya que la litología presente en la zona es en su mayoría de origen sedimentario. Sin embargo, existen otras fuentes de Zn asociadas a la intervención humana; este elemento puede presentar niveles significativos en el medio acuático debido a las excretas animales y humanas, así como por vertidos industriales. Por esta razón, puede inferirse que las aguas de esta región puedan estar siendo afectadas por pozos sépticos o aguas residuales, que por infiltración estén contaminando los acuíferos.





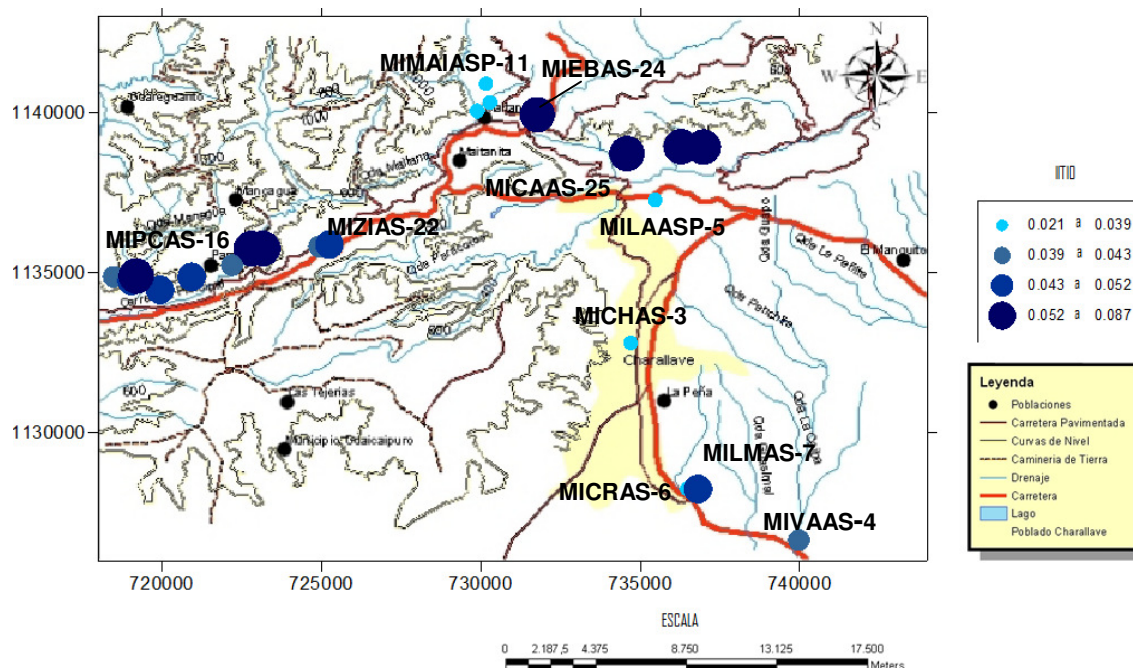
**Figura 35. Distribución espacial de Zn**

## Litio

Este metal se encuentra principalmente en rocas ígneas, en minerales como la lepidolita ( $K_2Li_2Al_4Si_7O_{21}(OH, F)_3$ ), el piroxeno  $LiAlSi_2O_6$  y en  $LiAlSi_4O_{10}$  (Mason, 1960). Martos (1998) señala que este metal puede encontrarse en las arcillas por su pequeño radio iónico y enriquecerse por procesos intercambio iónico con Na y K. Sin embargo, el Li puede ser liberado de la estructura cristalina, por leves cambios en la temperatura, siendo un buen trazador de actividad hidrotermal.

El Li espacialmente está representado en la figura 36, donde puede notarse que las mayores concentraciones corresponden a las muestras ubicadas al norte y noroeste de la región de Charallave y Paracotos, El Li fue uno de los elementos traza detectado en la mayoría de las muestras. No obstante, la concentración de este metal no sobrepasa 0,01 mg/L, el aporte de este metal puede estar vinculado con las arcillas y carbonatos presentes en la zona. Sin embargo no se descarta el aporte de

minerales de origen de ígneo presente en las formaciones aledañas que son más susceptibles a la meteorización. Gonzalez de Juana et al. (1980) reporta para la formaciones Tuy y Tucutunemo, arcillas cálcareas, lutitas y filitas carbonáceas entre otros.



**Figura 36. Distribución especial de Li**

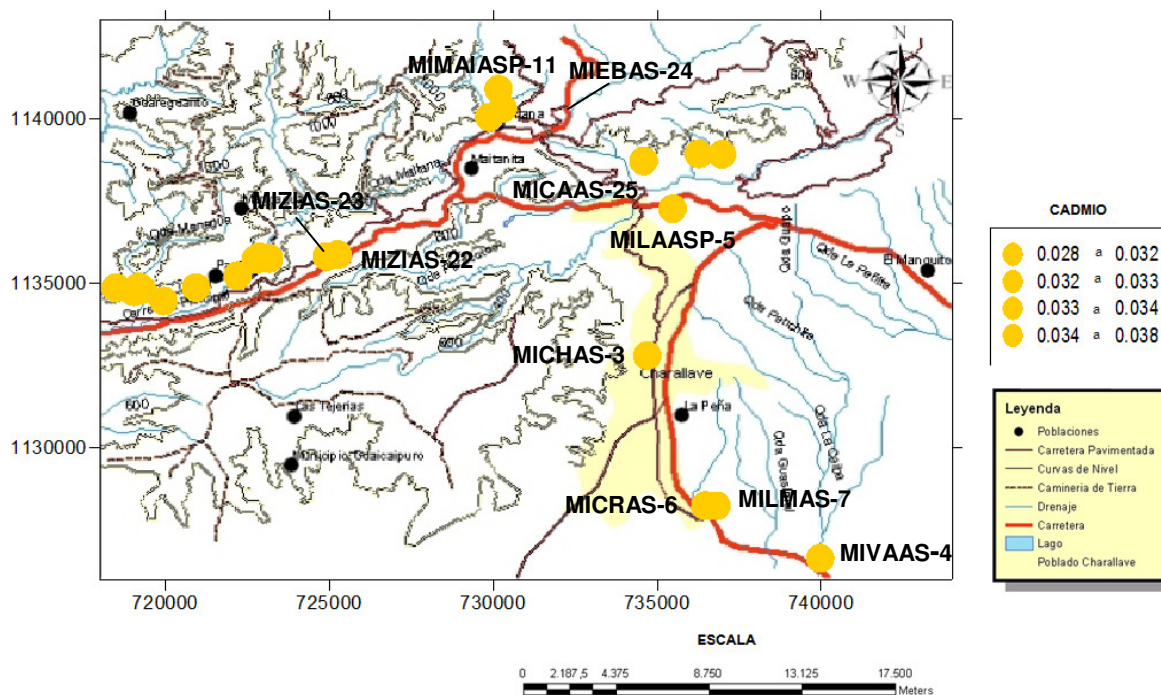
### Cadmio

El Cd es un metal que según su clasificación geoquímica se encuentra en el grupo de los calcófilos (Mason, 1960). Se encuentra asociado al Zn en forma de sulfuro y en medio acuoso se encuentra como la especie  $Cd^{2+}$ . Es altamente tóxico y debido a su alta movilidad en las aguas puede llegar a los acuíferos por infiltración. Las principales fuentes antropogénicas de Cd son la explotación de minas de zinc y plomo, vertidos industriales, la utilización de pesticidas, aguas residuales y el aporte proveniente de los rellenos sanitarios (Rodriguez, (2001); Kulikowska, (2006)).

La distribución espacial del Cd puede observarse en la figura 37. Nótese que no existe mucha variación en la concentración de Cd en las muestras, por lo que se



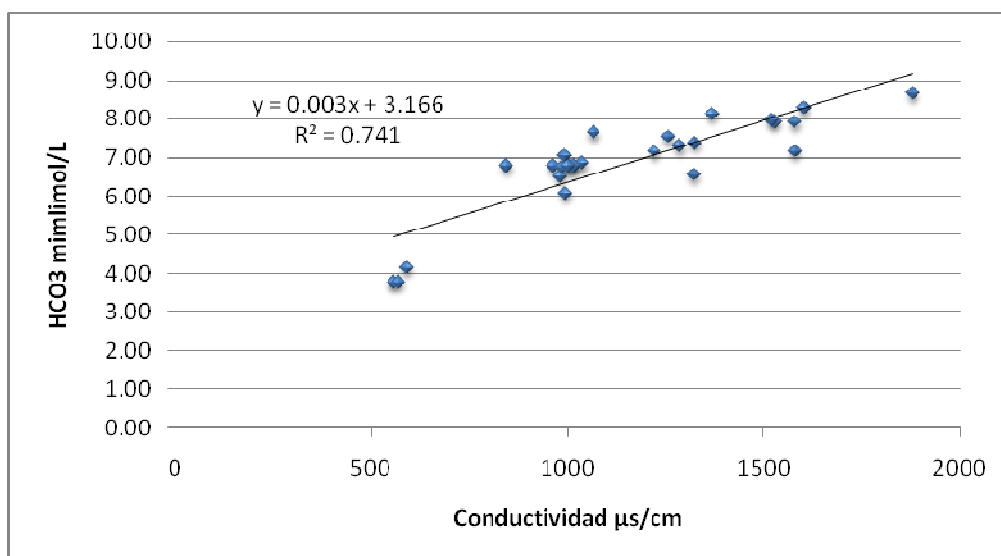
podría inferir, que el origen de Cd en las aguas de la región de Charallave y Paracotos, poseen una sola fuente.



**Figura 37. Distribución espacial de Cd**

#### 4.2.4 Relaciones interelementales

Las relaciones entre los iones son de utilidad para identificar procesos modificadores de la composición de las aguas; asimismo, proporcionan información de la litología por donde circula el agua. Tomando en cuenta el tipo de agua identificado para los sectores de Charallave y Paracotos fueron realizadas las relaciones mostradas en las figuras 38 hasta la 42. En este sentido, fue elaborada la relación del  $\text{HCO}_3^-$  frente a la conductividad medida en campo (figura 38), esta muestra una clara dispersión de los datos, ya que presenta un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,741$ , denotando que esta especie efectivamente tiene más de una fuente hacia las aguas subterráneas, como la asociada al aporte atmosférico, la disolución de carbonatos, la silicatos y la oxidación de materia orgánica.

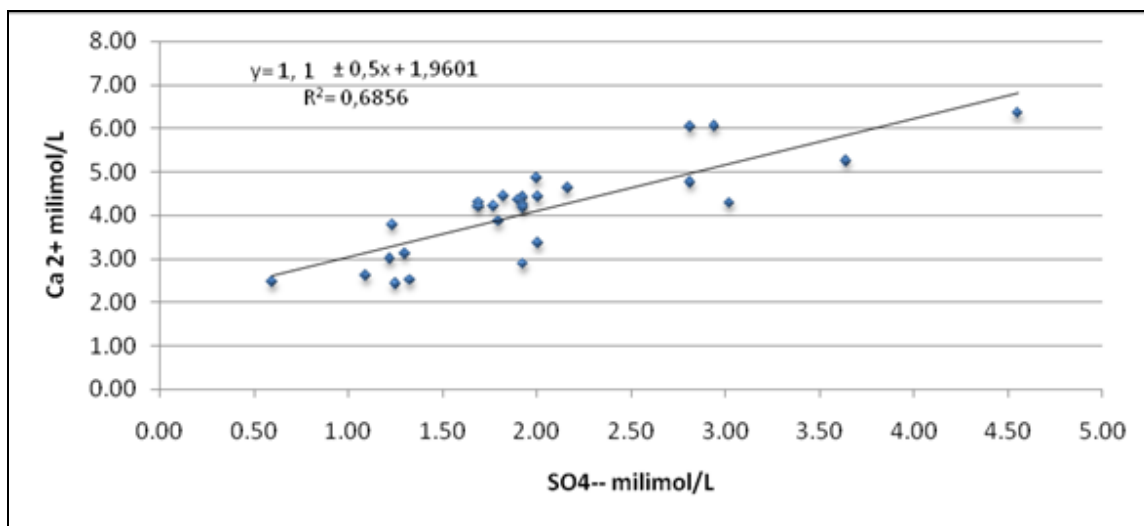


**Figura 38. Relación gráfica entre la conductividad de campo y bicarbonato**

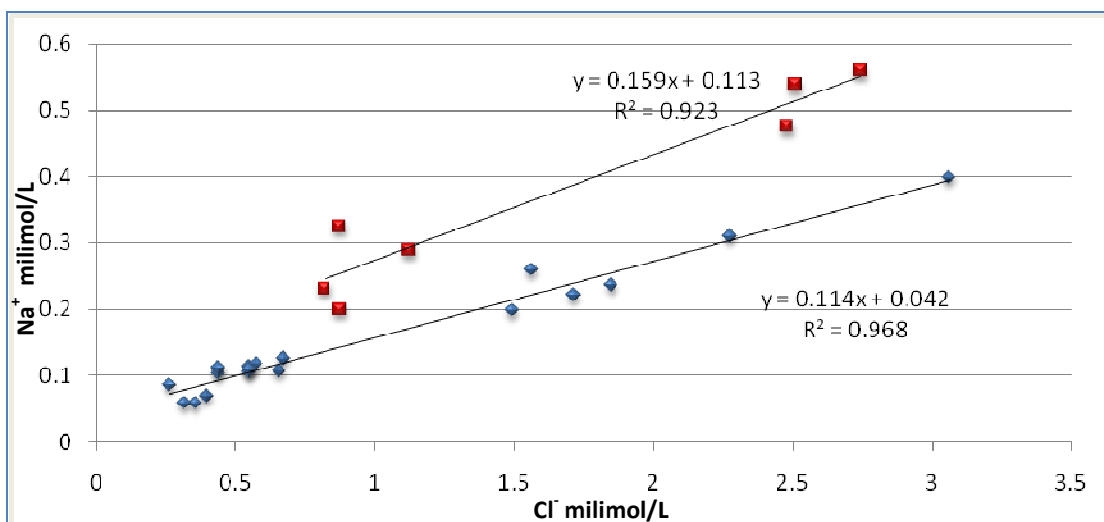
Otra especie mayoritaria y de gran influencia en el tipo de agua identificada para esta zona es el  $\text{SO}_4^-$ . Para esta especie la mejor correlación que se obtuvo fue con el  $\text{Ca}^{2+}$  (figura 39), aunque esta presenta una alta dispersión de los datos expresado a través del coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,6856$ . Este coeficiente indica que existe más de una fuente del ión  $\text{SO}_4^-$ ; sin embargo esta relación permite inferir que estas especies pueden estar relacionadas con la interacción del agua con fases de yeso o anhidrita.

Por otro lado, la relación  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  representada en la figura 40, muestra la existencia de dos grupos de agua, lo que indica que estos iones poseen dos fuentes distintas, una asociada a las actividades antrópicas y por intercambio catiónico o en el caso del  $\text{Cl}^-$  producto de vertidos urbanos e industriales. El grupo I representado por la ecuación  $y = 0,114x + 0,042$ , es el que se propone como el proveniente de la disolución de sales, este agrupa el mayor número de muestras.

Por otro lado, las muestras asociadas al grupo II cuya relación es distinta por la ecuación  $y = 0,159x + 0,113$ , corresponde las muestras más cercanas a la ciudad de Charallave, por lo tanto estas pueden estar afectadas por vertidos provenientes de esta zona; así como el factor climático descrito anteriormente.



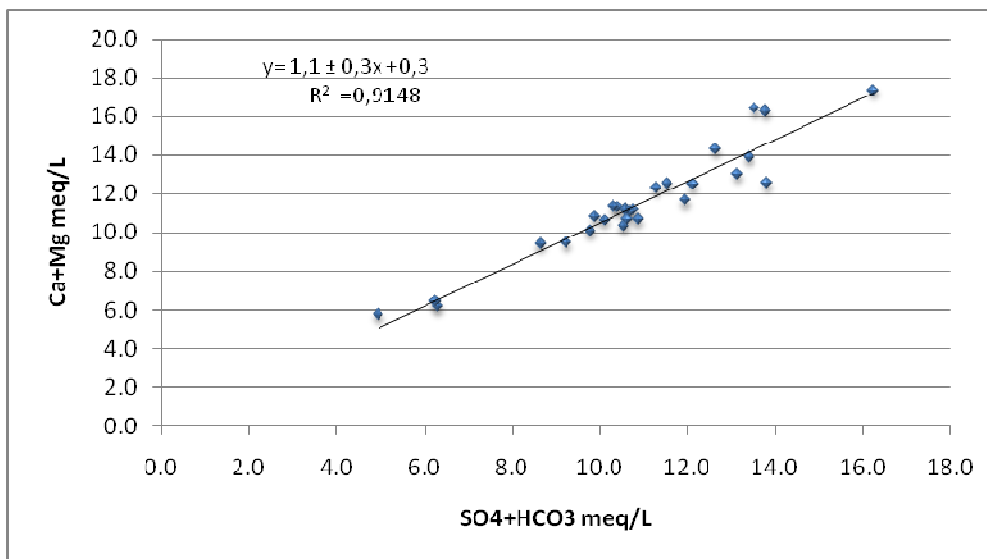
**Figura 39. Relación gráfica entre  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$**



**Figura 40. Relación entre  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$**

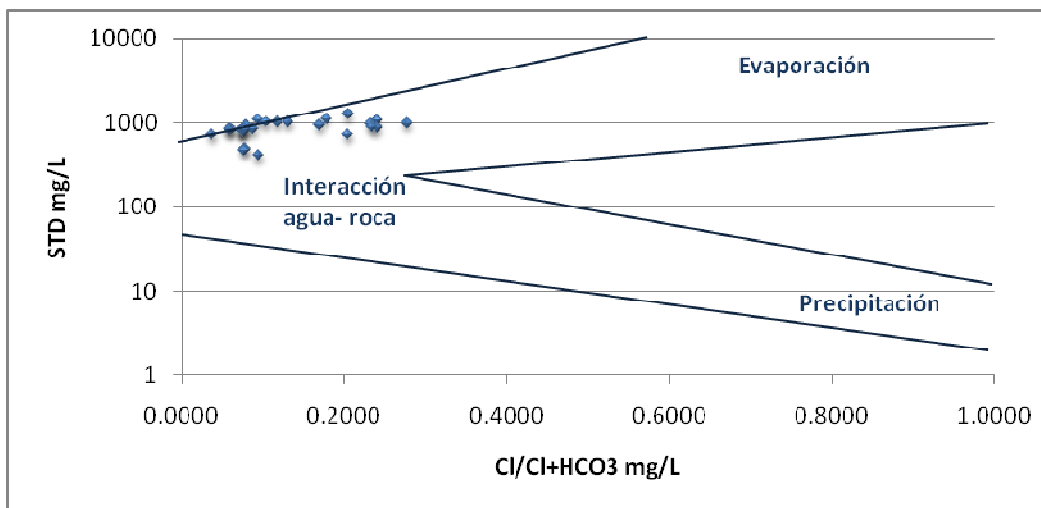
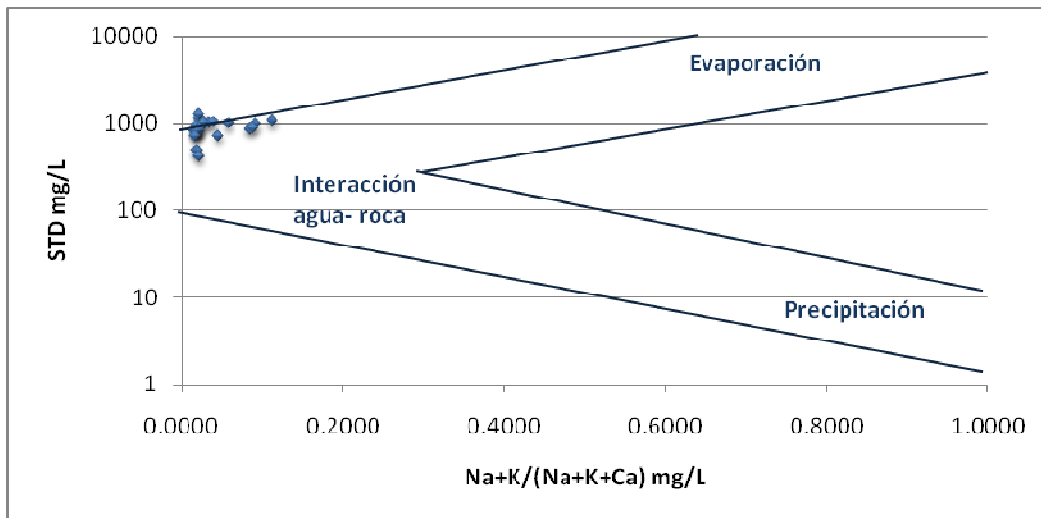
Para la interpretación e identificación de procesos en aguas subterráneas fue utilizada la relación donde se grafican la suma de los cationes  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  y de los aniones  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ . Jalali (2005), propone esta relación, como indicio de la

posible disolución de calcita, dolomita y yeso. En la figura 41 se puede observar el comportamiento de las muestras frente a esta relación, con una pendiente de  $1,1 \pm 0,3$  y un coeficiente de correlación  $R^2 = 0,9148$ , indicando que una de las fuentes de estos iones está asociado al proceso de interacción agua-roca, a través del intercambio catiónico.



**Figura 41. Relación de  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ .**

Igualmente, fueron utilizados los diagramas de Gibbs, para visualizar los posibles factores que controlan la composición química de las aguas, tales como el climático. Para la construcción de estos diagramas, se gráfíco la relación  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ / \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+}$  y SDT, otro diagrama se realiza con la relación  $\text{Cl}^- / \text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-$  y SDT (Rajmohan y Elango, 2004). Ambos diagramas fueron elaborados a escala logarítmica y se dividen con una especie de bumerán en tres zonas correspondiente a los procesos de evaporación, interacción agua-roca y precipitación. En la figura 42 son mostrados ambos diagramas, observandose que la mayoría de las muestras están ubicadas en la zona central, lo que indica que el proceso que esta dominando en la composición de las aguas es el de interacción agua-roca.

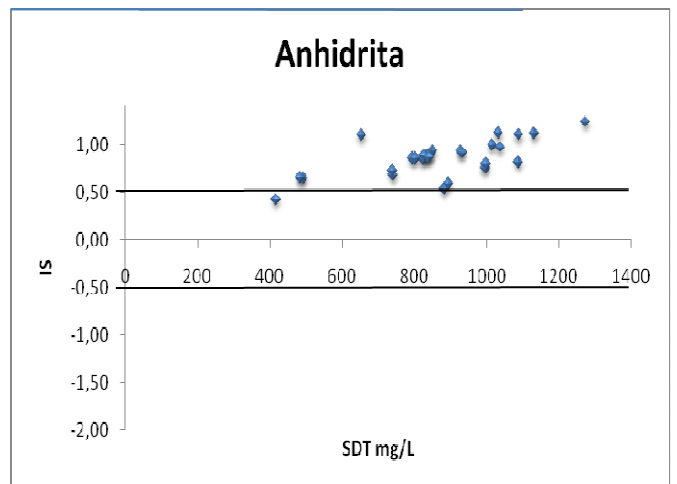
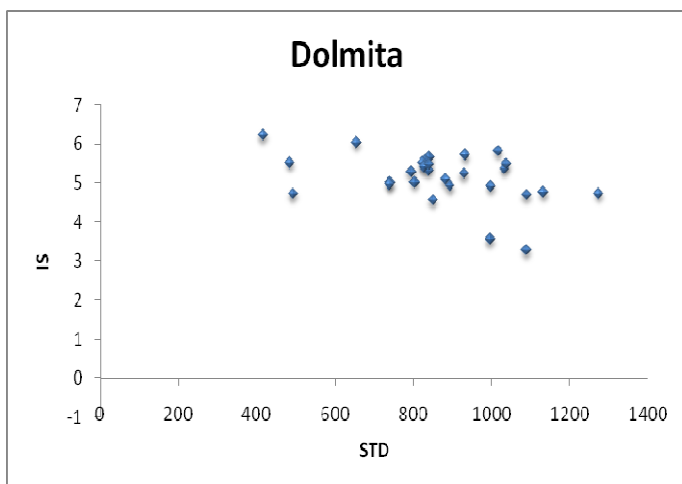
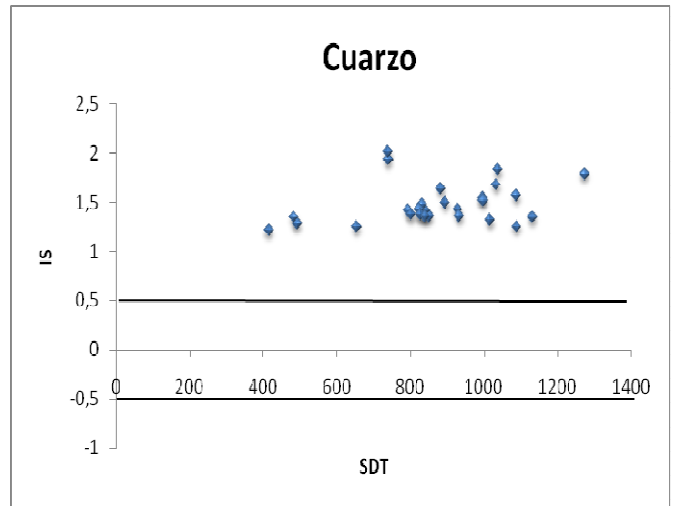
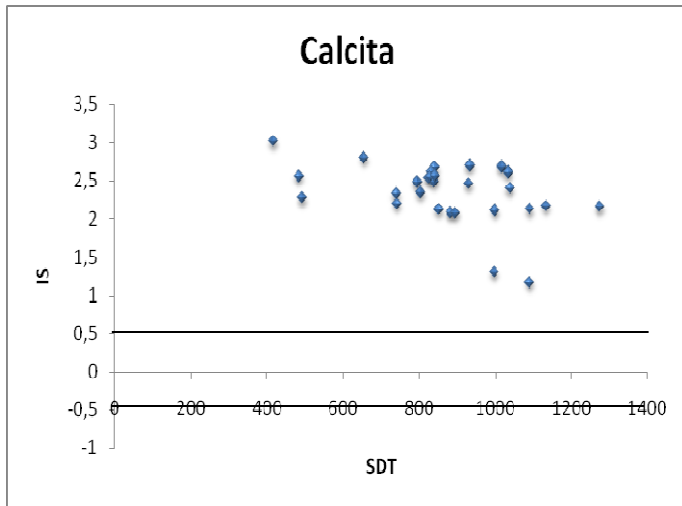


**Figura 42. Diagramas de Gibbs.**

Por otro lado, Drever (1997) señala que para conocer si las aguas están saturadas, sobresaturadas o no saturadas respecto a una fase mineral se utiliza el índice de saturación. Para este trabajo se empleó el índice de saturación con el fin de determinar al igual que con las gráficas y diagramas anteriores, los posibles procesos que condicionan estas aguas.

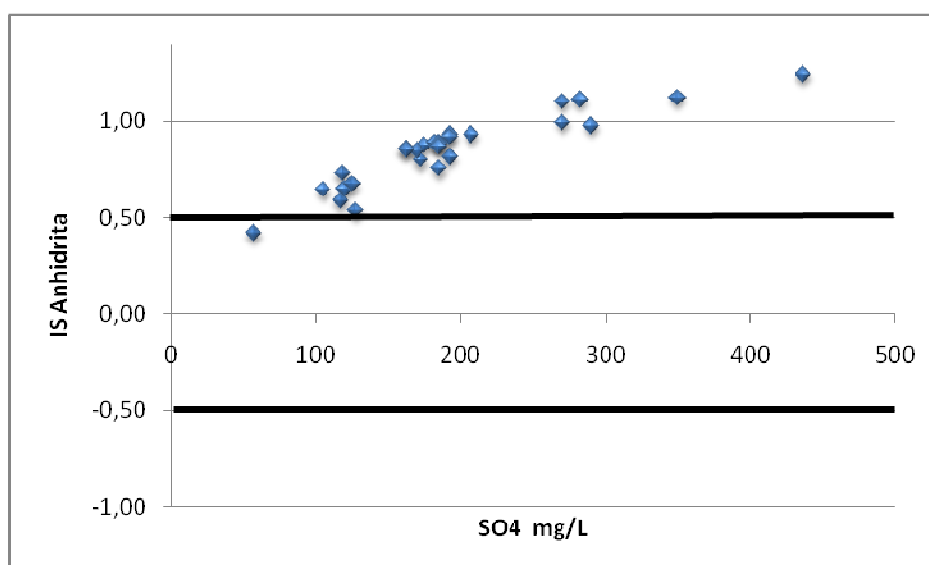
Para graficar el índice de saturación (IS), Njichoua et al. (1997) propone utilizar los valores de IS con un intervalo de  $\pm 0,5$  unidades con respecto al cero, que representa el equilibrio con la fase sólida. El índice de saturación (IS) fue calculado utilizando el programa PHREEQC, los datos obtenidos son mostrados en el apéndice F

En la figura 43 pueden observarse las gráficas correspondientes al IS para la calcita, dolomita, cuarzo y anhidrita. La mayoría de las muestras presentan IS positivos, indicando que las aguas están sobresaturadas de estas especies. Esto confirma nuevamente que el proceso que impera en la zona es el de interacción agua-roca, manifestando que a través de la hidrólisis de calcita, dolomita, anhidrita y cuarzo. Dicho proceso facilita la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{SiO}_2$ , en las aguas circundantes.



**Figura 43. Relaciones de IS de calcita, dolomita, cuarzo y anhidrita con STD**

Una de las relaciones que fue realizada para verificar la fuente de estos iones al medio fue la relación de  $\text{SO}_4^{2-}$  con los valores correspondientes al IS de la anhidrita, se puede inferir que el aporte principal de este ión corresponde a la disolución de la anhidrita (figura 44 )



**Figura 44. Relación de IS de la anhidrita y sulfato.**

### **4.3. Evaluación de la calidad de las aguas**

Para la evaluación y clasificación de la calidad de las aguas subterráneas de la cuenca de los Valles del Tuy específicamente en la región de Charallave-Paracotos, fue utilizado como referencia la normativa para la clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos reportada en el Decreto Presidencial 1508, en su versión del 2005. Para ello, fueron comparados tanto los parámetros pH, conductividad, SDT, como las especies químicas analizadas.

Las aguas subterráneas de la región poseen un intervalo de concentración de SDT entre 416 mg/L y 1275 mg/L. De acuerdo a la clasificación de las aguas,



establecido por Davis y De Weist (1971) para los SDT (tabla 2), el 80% de las aguas subterráneas muestreadas se consideran aguas dulces, ya que poseen un valor de SDT por debajo de 1000 mg/L, mientras que el otro 20% se consideran salobres.

Igualmente, en función de la normativa implantada en el Decreto 1508 para los SDT, se señala que el valor máximo es de 1300 mg/L. El total de las muestras analizadas en esta región están ubicadas por debajo de esta concentración. Asimismo, la conductividad que presentan las muestras estudiadas son inferiores a 2000  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , siendo esta la establecida en el decreto para las aguas naturales. Evaluando ambos parámetros, estas aguas se consideran aptas para usos tales como el doméstico, industrial y agrícola.

Otro parámetro importante en el estudio de la calidad de aguas es el pH, en la normativa el intervalo de pH aceptable para las aguas naturales es de 6,5 – 8,5. En la zona de estudio solo las muestras MICHAS-3 y MIVAAS-4 tienen un pH menor a 6,5, representando solo un 0,5% no apto para uso doméstico, solo para uso industrial, mientras que el 95,5% de las muestras tiene un  $\text{pH} \geq 6,5$ , lo que permite señalar que estas son aptas para usos como el doméstico, industrial y agrícola.

Por otro lado, para establecer la calidad de las aguas tanto superficiales como subterráneas, es necesario evaluar la concentración de cada una de las especies químicas, debido a que algunas de estas especies pueden ser nocivas para la salud o perjudiciales para los suelos en el caso de las actividades agrícolas, por este motivo la normativa establece concentraciones mínimas para estas especies presentes en las aguas.

El  $\text{Na}^+$  tiene como valor máximo de concentración para aguas potables de 140 mg/L. En el caso de las muestras de la región Charallave-Paracotos, la concentración máxima es de 12,9 mg/L, por tanto el total de las muestras se califica como excelente. Por su parte, el  $\text{K}^+$  presente en las muestras están por debajo de 6 mg/L, solo la muestra MICHAS-3 posee una concentración de 11,5 mg/L. Sin embargo, tampoco supera el límite permitido para aguas naturales, el cual está establecido en 20 mg/L.

Por otro lado, El  $\text{Mg}^{2+}$  está delimitado según la normativa por una concentración de 70 mg/L. Entre las muestras analizadas solo los pozos MICHAS-3 y

MIVAAS-4 poseen concentraciones mayores de 91 mg/L y 81 mg/L, respectivamente, representando un 0,5 % del total de muestras.

El  $\text{Ca}^{2+}$  determinado en las muestras de la zona, tiene concentraciones cercanas a 200 mg/L que es límite establecido para este elemento. No obstante, solo un 1% de las muestras presenta valores superiores a este límite (MIVCAS-1, MIVCAS-2, MIPCAS-16 y MICAAS-25). Ayala (2006) señala que los altos valores de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  pueden ser perjudiciales para la salud, provocando algunos tipos de cáncer y problemas cardiovasculares; asimismo, también recomienda que estas aguas no sean empleadas en riegos de cultivos debido a la toxicidad del  $\text{Mg}^{2+}$  a estas concentraciones.

De los iones presentes en las muestras solo el ión  $\text{Cl}^-$  no sobrepasa el límite establecido que es de 300 mg/L para aguas clase uno o excelentes; sin embargo cabe destacar que en la zona de Charallave las concentraciones son más elevadas en comparación a las del resto de la región se clasifican como clase 1 o excelentes, en función de la concentración de  $\text{Cl}^-$ .

Por otro lado, el ión  $\text{HCO}_3^-$  está presente en altas concentraciones en la mayoría de las muestras, representando un 98,75% de las muestras que sobrepasan el límite de este anión, establecido por el decreto con una concentración de 370 mg/L. Dependiendo de los cationes en solución este ión puede ser perjudicial para el crecimiento de las plantas, particularmente en presencia de sodio, el  $\text{HCO}_3^-$  junto con el  $\text{Na}^+$  influyen en la estructura de los suelos restándole permeabilidad y fertilidad (Ayala, 2006).

El  $\text{SO}_4^{2-}$  tiene efectos negativos en la salud, consumir agua con altas concentraciones de este ión pueden producir problemas respiratorios, se ha demostrado además que en presencia de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  puede causar problemas en el tracto digestivo. Por ello, es importante destacar que en la mayoría de las muestras, este ion es uno de los más elevados después del ión  $\text{HCO}_3^-$ . El límite establecido por el Decreto 1508 para esta especie es de 340 mg/L, sin embargo solo en las muestras MIPCAS-16 y MICAAS-25 presentan valores superiores al establecido con la normativa, representando un 0,5% del total de muestras analizadas.

El ión  $\text{NO}_3^-$  al igual que el  $\text{SO}_4^-$  es perjudicial para la salud, la ingesta de este ión en altas concentraciones puede causar enfermedades como cáncer gástrico, malformación en fetos e hipertensión, entre otras enfermedades. El límite establecido para el  $\text{NO}_3^-$  es de 10 mg/L, en la región de Charallave-Paracotos solo las muestras MICHAS-3, MILAASP-5 y MIPAAS-21 sobrepasan esta concentración representando un 0,75%, sin embargo la normativa señala que este valor está designado para el total de nitrógeno contenido en nitratos y nitritos. Por ello, sería prudente tomar en cuenta al nitrito en estudios posteriores en la zona.

Los elementos traza al igual que las especies mayoritarias, cumplen un papel importante en la calidad de las aguas, ya que muchos de estos elementos son nocivos para la salud. En este estudio fueron determinados varios elementos traza, detectando solo Li, Zn, Cd, Sr y Mn. De estos los más importantes en la evaluación de las aguas es el Zn, cuyo límite es de 5 mg/L en aguas, el cual no fue sobrepasado por ninguna de las muestras.

No obstante, el Cd fue detectado en el 99,75% de las muestras en concentraciones mayores a 0,003 mg/L, que es el límite establecido para aguas clase 1, clase 2 y clase 3, solo sería apta para aguas clase 4, cuyo límite es de 0,1 mg/L. El Cd es un metal que puede provenir de la meteorización de las rocas, pero el aporte de mayor importancia es el originado de efluentes industriales, pesticidas y estiércoles (Rodríguez, 2001). Este elemento tiende a bioacumularse en los alimentos y produce efectos como diarreas, vómitos, daños en el sistema nervioso central, desordenes psicológicas y daños en el ADN, también ha sido vinculado con el cáncer de riñón (EPA 2002).

Finalmente, El Mn fue detectado en muy pocas muestras, sin embargo las muestras MIVCAS-2, MILAASP-5, MIPCAS-16, MIZIAS-22 y MIZIAS-23 superan el máximo establecido de 0,1 mg/L para aguas clase 1, representando un 1,25% de las muestras. Ingerir este metal en concentraciones mayores a las recomendadas en la

normativa, puede causar problemas en el sistema nervioso y reproductivo. Por ello, estas aguas no se recomiendan para su consumo.

**Tabla 5. Distribución de la calidad de las aguas de la región Charallave-Paracotos, estado Miranda.**

<b>Especie química (mg/L)</b>	<b>Límites mg/L (Decreto1508)</b>	<b>Especies químicas mg/L (Intervalos)*</b>	<b>% Muestras saludables</b>	<b>% Muestras no saludables</b>
<b>pH(unidades)</b>	6,5 - 8,5	5,8 - 7,6	100	0
<b>Conductividad (µs/L)</b>	2000	557 – 1880	100	0
<b>SDT</b>	1300	416 – 1275	100	0
<b>Na<sup>+</sup></b>	140	1,3 – 12,9	100	0
<b>K<sup>+</sup></b>	20	1,4 – 3,2	100	0
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	70	10 – 81	99,5	0,5
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	200	169 – 253	99	1
<b>Cl<sup>-</sup></b>	250	15 – 60	100	0
<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	370	57 – 290	99,5	0,5
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	10	ND – 14,3	99,25	0,75
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	370	229 – 527	1,25	98,75
<b>Cd</b>	0,003	ND – 0,038	0,25	99,75
<b>Mn</b>	0,1	ND – 1,397	98,75	0,25
<b>Zn</b>	5	ND – 0,161	100	0

\*Intervalos de concentración de las especies químicas determinadas en la región de Charallave y Paracotos. ND = no detectado.

## 5. Conclusiones

- En la región de Charallave-Paracotos fueron identificadas dos tipos de aguas, a saber: cálcicas y/o magnésicas y bicarbonatadas cálcicas y/o magnésicas. Siendo los iones predominantes  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .
- El proceso que controla la composición química de las aguas de la localidad es principalmente el de interacción agua-roca, manifestando a través de la disolución de minerales como los carbonatos de calcio y magnesio, además de la hidrólisis de sales evaporíticas como yeso y anhidrita.
- El 98,75% de las muestras de aguas estudiadas poseen altas concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$ , asimismo un 99,75% con concentraciones de Cd considerablemente altas considerándose de baja calidad y no apropiadas para el consumo.
- De las muestras captadas a Charallave y Paracotos el 100 % puede ser destinado a usos como el paisajístico y el industrial. Mientras que solo un 0,75 % de las muestras que corresponden a las muestras MIMAIAS-10, MIMAIASP-11 y MIMAIASP-12, una de pozo y dos muestras de aguas superficiales respectivamente, se clasifican como aptas para el uso doméstico, la agricultura de determinadas especies, además del uso comercial e industrial. Estas aguas se encuentran ubicadas en la región de Maitana al norte de la zona de estudio.
- Los factores que se consideran responsables de la calidad de las aguas de la región de Charallave son principalmente la actividad antrópica, además de la litología, evaporación y los cambios climáticos.

## 6. Recomendaciones

Con la finalidad de ampliar el estudio de la calidad de aguas de esta zona son propuestas las siguientes recomendaciones.

- Planificar y realizar campañas de muestreo, con el propósito de estudiar la variabilidad en el tiempo, tanto de las condiciones fisicoquímicas, como las concentraciones de las especies químicas en las aguas subterráneas de la zona de estudio.
- Considerar el estudio de especies orgánicas, así como de parámetros bioquímicos como demanda de oxígeno, coliformes totales, coliformes fecales entre otros, con la finalidad de mejorar la caracterización de la calidad de las aguas.
- Planificar un estudio geofísico, para obtener mayor información acerca de los acuíferos de la zona y la interacción que pueda existir entre ellos, con la finalidad de comprender los procesos que pudieran estar controlando la composición de las aguas subterráneas.
- Realizar un muestreo de los lixiviados, así como de pozos cercanos al relleno sanitario La Bonanza, para verificar el probable impacto de este, sobre la calidad de las aguas del sector de Charallave-Paracotos.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

**American Public Health Association (APHA)** (1995). Standard methods for examination of water and waste water. 14<sup>th</sup> Ed. Washington, 874 p.

**Ayala T., Laura M.** (2006), Estudio de la calidad de las aguas subterráneas de la región de Santa Ana, Península de Paraguaná, Estado Falcón, Venezuela Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 101p.

**Berndt, M., Galeone, D., Spruill, T and Crandall, C** (1998). Ground-Water quality in the urban areas in the coastal plain of the southeaster united states. U.S. Geological Survey. Reprt 97-4234p

**Böhkle J.K., Verstraeten I., Kraemer T.F.** (2007) Effects of surface-water irrigation on sources, fluxes, and residence times of water, nitrate, and uranium in an alluvial aquifer. Applied Geochemistry 22. 152-174p

**Código Estratigráfico de las Cuencas Petrolíferas de Venezuela (CECPV).** (2009). PDVSA. Disponible: [www.pdv.com/lexico consultado diciembre 2008](http://www.pdv.com/lexico consultado diciembre 2008).

**CONNATURA, proyectos C.A,** (1984) Estudio de las características físico-ambientales e hidrogeológicas del relleno sanitario La Bonanza. Informe técnico, Editado por MARNR 67p.

**Custodio, E. y Llamas, M.,** (1976). Hidrología Subterránea. Ediciones Omega. Barcelona, España, 2359 p.

- Crespo S., Y. V.** (2000) Estudio fisicoquímico y mediación catalítica de nitratos en aguas subterráneas de la Cuenca del Lago de Valencia – Venezuela. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 61p
- Davis, S. N. y De Wiest, R. J. M.,** (1971). Hidrogeología. Ediciones Ariel, 563 p.
- De la Ville, N.** (1988). Ecología de las aguas subterráneas: un enfoque hidrogeológico. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Biología. 94p
- Doménico, P. A. y Schwartz, F. W.,** (1990). Physical and Chemical Hydrogeology. Ed. John Wiley y Sons, New York, U.S.A., 824 p.
- Drever, James I.,** (1997). The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments. Prentice Hall, Third Edition, New Jersey, 437 p.
- Environmental Protection Agency** (2002) Ground Water & Drinking Water
- Fetter C.W.** (1994). Applied Hydrogeology. Prentice-Hal, New Jersey, USA.
- Figueras, J.** (2007) Estudio Hidrogeoquímico de las aguas subterráneas del sector de Chiguichigui y el sector Sur del sistema de riego Río Guárico, Edo. Guárico. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.
- Focazio M. J., Tipton D., Dunkle S., Geiger L.** (2006) The chemical quality of self-supplied domestic well water in the United States. Groundwater Monitoring & Remediation 26, N° 3. 92-104p
- Gamboa N.,** (2007) Estudio hidrogeoquímico y geofísico en el sector La Cabrera, carretera vieja Ocumare-Charallave, Edo. Miranda, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 143p
- Gardner K.K., Vogel R.M.** (2005) predicting ground water nitrate concentration from land use. Ground Water, Vol. 43, N°3. 9p



- González de Juana, Iturralde de A. y Picard C.** (1980) Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas, ediciones Fininves, Tomo I y II, Caracas-Venezuela, 1031p.
- Hem, J. D.** (1985). Study and interpretation of the characteristics of natural water. U.S. Geological Survey. Washington, 363 p.
- Isaka K., Yoshie S., Sumino T., Inamori Y, Tsuneda S.** (2007) Nitrification of landfill leachate using immobilized nitrifying bacteria at low temperatures. *Biochemical Engineering Journal* 37. 49-55p
- Jalali, M.** (2005) Major ion chemistry of groundwaters in the Bahar area, Hamadan, western *Iran*. *Environmental Geology* 47: 763-772p
- Jeong, Chang Ho** (2001) Effect of land use urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea. *Journal of Hydrology* 253. 194-210p
- Jordan, T.E., Correll, D.L., Weller, D.E.,** 1997 Relating nutrient discharges from watersheds to land use and streamflow variability. *Water Resour. Res.* 33, 2579-2590.
- Kassabji, E.** (2002) Estudio hidrogeoquímico y remediación de las aguas subterráneas de la Cuenca del Lago de Valencia – Venezuela. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 63p.

- Kattan, Z.** (2006) Characterization of surface water and groundwater in the Damascus Ghatta basin: hydrochemical and environmental isotopes. *Environmental Geology* 51. 173-201p
- Kulikowska, D.,** (2007) The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*. Article in press.5p.
- Luna, M.** (2006). Estudio de los procesos geoquímicos que controlan la composición química de las aguas subterráneas en el sector de Güigüe, Lago de Valencia, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. ICT. 90p.
- Martínez, M.** (2003) Caracterización geoquímica de las aguas subterráneas de la cuenca del Lago de Valencia, Estado Carabobo, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 103p.
- Mason, B.** (1960) Principios de Geoquímica. Ediciones Omega. Barcelona, España. 318p
- Matthiesen, H.** (2007) Detailed chemical analyses of groundwater as a tool for monitoring urban archaeological deposits: results from Bryggen in Bergen. *Journal of Archaeological Science* .1-11p
- Miller J.N., Miller J.C** (2002) Estadística y Quimiometría para química analítica. 4<sup>ta</sup> Edición, Prentice Hall Pearson. 286p
- Mohammad, R., Al- Agha,** (2005) Hydrogeochemistry and carbonate saturation model of groundwater, Khanyounis Governorate- Gaza Strp, Palestine. *Environmental Geology* 47. 898-906p

**Mojsiewicz-Pienkowska** (2003) Analytical fractionation of silicon compounds in foodstuffs. *Food Control* 14. 153-162p

**Montero, R.** (1996). Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas asociadas a zonas de explotación de hidrocarburos. Trabajo de Ascenso, Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, 203p.

**Moran K.** (1997) Compositional systematics of deep, low salinity formation waters in the upper Wilcox of southeastern Texas. Tesis de Master Science de la Universidad de Louisiana, Departamento de Geología y Geofísica. 148p

**Navarro, E., M. Ostos y F. Yoris.** 1988. Revisión y redefinición de unidades litoestratigráficas y síntesis de un modelo tectónico para la evolución de la parte Norte - Central de Venezuela durante el Jurásico Medio - Paleógeno. *Acta Científica Venezolana*, 39: 427-436.9p.

**Navarro A., Carbonell M.** (2007) Evaluation of groundwater contamination beneath an urban environment: The Bésos river basin (Barcelona, España). *Journal Environmental Management* 85, 259-269p.

**Njitchoua R., Dever L., Fontes J.Ch. and Naah E.** (1997). Geochemistry, origin and recharge mechanisms of groundwaters from the Garoua Sandstones aquifer, northern Cameroon. *Journal of Hydrology*, 190: 123-140p.

**Padrón, Liliana** (2005) Análisis de lixiviados provenientes de La Bonanza. Trabajo especial de grado. Escuela de Química. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

**Panagopoulos G., Lambrakis N., Tsolis-Katagas P., Papoulis D.** (2004) Cation Exchange processes and human activities in unconfined aquifers. *Environmental Geology* 46. 542-552p

- Pérez R. Nathalie D.** (2004). Estudio Geoquímico de las aguas subterráneas en la cuenca del Río Aro, Edo. Bolívar . Trabajo especial de grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.100p
- Piper, A.M.** (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. American Geophysical Union. 143p
- Pukett, L.** (1994), Nonpoint and point sources of nitrogen in major watersheds of the United States. USGS Water Resources Investigations Reports 94-4001p.
- Rapti-Caputo D\*. Vaccaro C.** (2006), Geochemical evidences of landfill leachate in groundwater. Engineering geology 85 (2006) 111-121.10p.
- Ramírez, A.** (1991) Transporte fluvial de nutrientes y metales pesados al Mar Caribe Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. Rev. Int. Contaminat. Ambient. Vol 7. 7p
- Rajmohan, N. and Elango, L.** (2004) Identification and evolution of hydrogeochemical processes in the groundwater environment in an area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India. Environmental Geology 46: 47-61.
- Ramón y Rivera, I.M.** (2001) Niveles de nitrato en las aguas subterráneas de la cuenca del Lago de Valencia y su remediación catalítica. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 87p.
- Rodríguez H. R.,** (2001) Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca de Llobregat, UPC
- Rodriguez S.** (2009) Facies hidrogeoquímicas de las aguas subterráneas del sector oeste de la subcuenca del río Zuata, área Junín de la faja petrolífera del

Orinoco, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 95p

**Stiff, H.A** (1951) The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. Journal Petroleum Technology, No 10; 60-62p.

**Tarback E and Lutgens F** (1999) Ciencias de la tierra: una introducción a la geología física. Prentice Hall, Madrid .243-259p.

**Tarits C., Aquilina L., Ayraud V., Pauwels H., Davy P., Touchard F., Bour O.** (2006) Oxido-reduction sequence related to flux variations of groundwater from a fractured basement aquifer (Ploemour, France), 29-47p.

**Trauth, R.** (1997). Non- Pollution of groundwater in urban areas. Aquatic Environmental engineering. Vol,31, N° 11. 2711-2718p.

**White, D.E** (1957). Magmatic, connate and metamorphic water. Geol. Soc. American Bull. 68.1659-682p.

**Yamanaka M., Nakano T., Tase N.** (2005) Hydrogeochemical evolution of confined groundwater in northeastern Osaka Basin, Japan: estimation of confined groundwater flux based on a cation exchange mass balance method. Applied Geochemistry 20. 295-316p

## **APÉNDICES**

## Apéndice A

✓ Descripción de pozos y parámetros fisicoquímicos medidos en campo

Muestras	Tipo de muestra	Ubicación	Ubicación geográfica		pH	conductividad (μs/cm)	temperatura (°C)
MIVCAS-1	pozo	Sector Las Brisas	736272 E	1138936 N	6,38	1529	27,00
MIVCAS-2	pozo	Valle de Chara, Las Brisas	736977 E	1138925 N	6,42	1579	28,16
MICHAS-3	pozo	Concord Plaza, Charallave	734695 E	1132805 N	5,79	1880	29,15
MIVAAS-4	pozo	Valle Alto	739970 E	1126648 N	5,94	1603	29,18
MILAASP-5	quebrada	Las Aguitas	735466 E	1137272 N	6,61	1222	26,76
MICRAS-6	pozo	Cantarrana, Matalinda	736470 E	1128247 N	6,49	1370	29,03
MILMAS-7	pozo	La Mata	736807 E	1128243 N	6,47	1522	28,22
MIPCAS-8	pozo	El Saman, Paracotos	720927 E	1134873 N	6,49	1018	26,34
MIPCAS-9	pozo	Crosodromo, El Saman	66°59'29 O	10°15' 23"N	6,98	1037	27,25
MIMAIAS-10	pozo	Sector Maitana	730280 E	1140319 N	6,88	591	23,30
MIMAIASP-11	quebrada	Qda.Maitana,Maitana	730159 E	1140903 N	7,22	557	23,75
MIMAIASP-12	quebrada	Qda. Corosal	66°54'06" O	10°18'24"N	7,60	570	23,90
MIPCAS-13	pozo	Club El Dorado	719288 E	1134812 N	6,81	982	26,11
MIPCAS-14	pozo	Palo Negro	718481 E	1134874 N	6,75	1067	26,75
MIPCAS-15	pozo	Finca Las Tapias	7199038 E	1134745 N	6,92	1015	26,01
MIPCAS-16	pozo	Finca Cantaclaro	719184 E	1134896 N	6,95	1322	27,12
MIPAAS-17	pozo	Sector El Paují, Paracotos	722870 E	1135810 N	6,86	964	25,82
MIPAAS-18	pozo	INCES- Planta de inyección de plástico	722752 E	1135731 N	6,68	987	26,36
MIPAAS-19	pozo	Conj. Res. Parque Montaña, Paracotos	722800 E	1135754 N	6,95	1286	31,47
MIPAAS-20	pozo	Club Campestre Paracotos	722193 E	1135236 N	6,81	1005	26,28
MIPAAS-21	pozo	Conj.Res. Parque Paracotos	723159 E	1135758 N	6,98	1258	27,71
MIZIAS-22	pozo	Zona industrial "la Cunaca"	724922 E	1135821 N	6,78	1324	27,09
MIZIAS-23	pozo	Zona industrial, parcela 42-C	725252 E	1135882 N	6,66	995	26,26
MIEBAS-24	pozo	Conj. Res. El Bucare	731768 E	1139935 N	6,67	845	25,79
MICAAS-25	pozo	sector Caiza	734582 E	1138722 N	6,48	1580	26,65

## Apéndice B

### Composición química de las muestras

✓ Concentración mayoritarios

Muestras	Na ± 0,1 mg/L	K± 0,1 mg/L	Mg ± 2 mg/L	Ca ± 3 mg/L	Cl ± 3 mg/L	NO3± 0,4 mg/L	SO4 ± 1 mg/L	HCO3 ± 9 mg/L	SiO2 ± 0,1 mg/L
MIVCAS-1	5,3	2,4	52	241	29,19	3,3	270	483	3,6
MIVCAS-2	5,1	2,6	50	242	60,81	2,5	283	482	4,4
MICHAS-3	12,9	11,5	91	134	97,31	14,3	193	528	7,4
MIVAAS-4	12,4	2,0	81	115	89,04	0,7	185	505	7,0
MILAASP-5	7,1	6,1	61	100	80,76	55,3	128	436	8,7
MICRAS-6	10,9	4,3	52	120	88,06	0,0	118	495	6,3
MILMAS-7	9,2	3,1	58	154	108,72	0,0	173	486	6,6
MIPCAS-8	2,5	2,4	28	177	23,35	7,8	193	413	4,6
MIPCAS-9	2,4	2,3	27	176	15,56	9,3	185	417	5,2
MIMAIAS-10	1,3	1,8	12	104	12,64	0,0	105	252	3,9
MIMAIASP-11	1,3	1,7	19	97	11,18	0,0	120	229	4,4
MIMAIASP-12	1,6	1,7	10	99	14,10	0,0	57	229	3,3
MIPCAS-13	2,4	2,4	27	171	19,45	7,6	163	397	5,2
MIPCAS-14	2,9	2,4	29	185	23,83	7,6	208	466	5,4
MIPCAS-15	2,5	1,6	29	177	19,45	7,4	175	413	6,1
MIPCAS-16	7,5	1,9	25	210	31,07	0,0	350	399	9,5
MIPAAS-17	2,6	3,2	35	168	19,45	6,7	170	413	5,4
MIPAAS-18	2,5	2,8	27	168	19,45	5,7	163	411	4,7
MIPAAS-19	4,5	2,3	31	194	52,97	6,2	192	445	4,6
MIPAAS-20A	2,7	2,8	30	174	20,43	7,4	183	415	4,6
MIPAAS-20B	2,5	2,6	27	169	15,56	7,4	185	413	4,7
MIPAAS-20C	2,6	2,6	28	167	15,56	6,8	185	429	4,6
MIPAAS-21	4,6	3,0	42	190	31,13	12,4	270	459	4,1
MIZIAS-22	6,6	2,6	64	171	39,89	0,0	290	450	13,5
MIZIAS-23	6,0	1,4	38	125	55,46	3,2	125	370	17,1
MIEBAS-24	2,0	2,0	23	151	9,33	0,0	119	413	20,6
MICAAS-25	5,4	2,2	56	254	65,64	5,8	437	436	12,3
LD	0,2	0,0	0,3	1,4	11	18	2,4	-	0,5
SD	0,1	0,1	2	3	3	0,4	1	9	0,1

LD= límite de detección; SD= desviación estandar

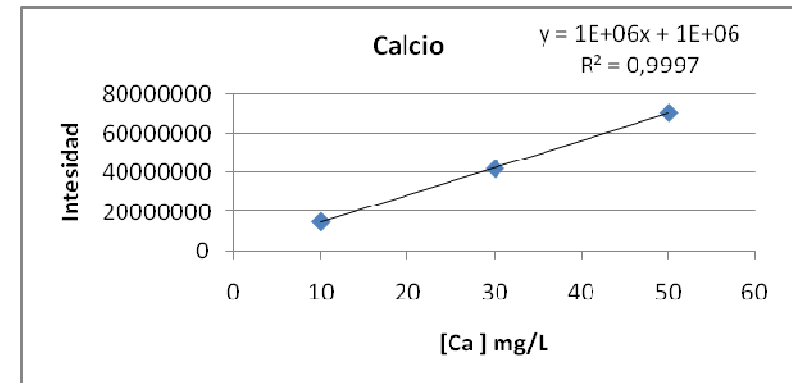
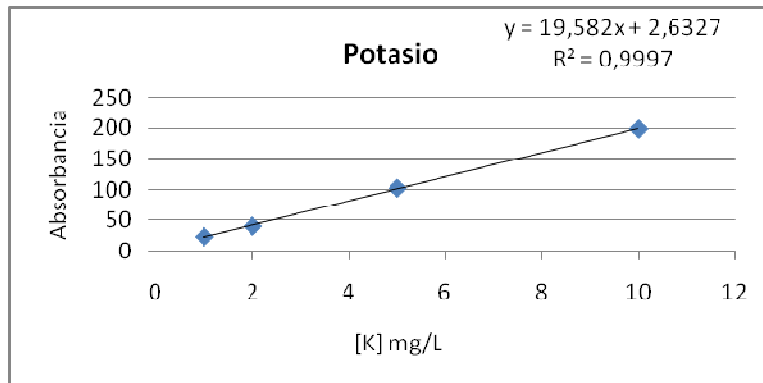
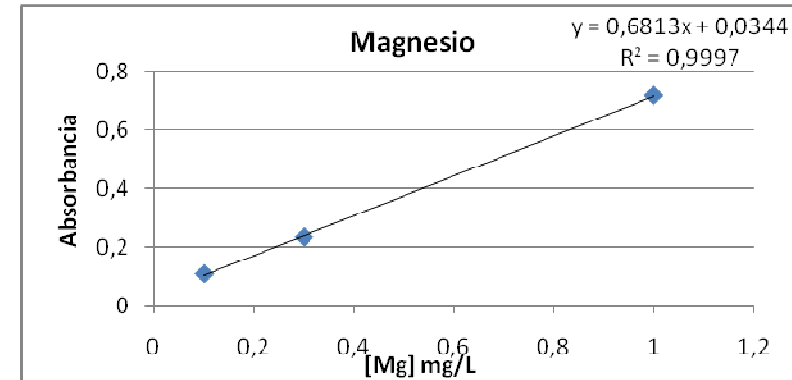
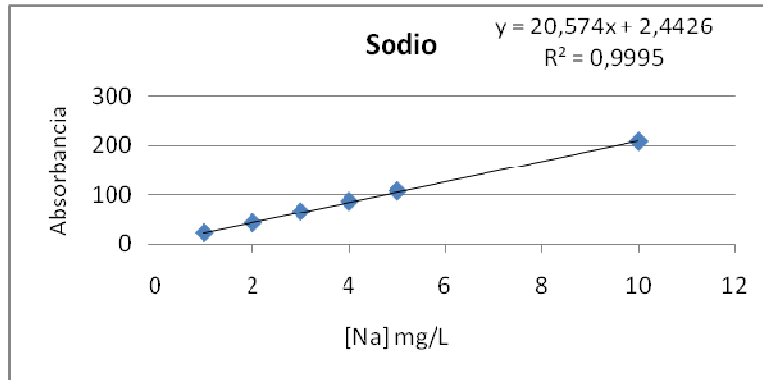


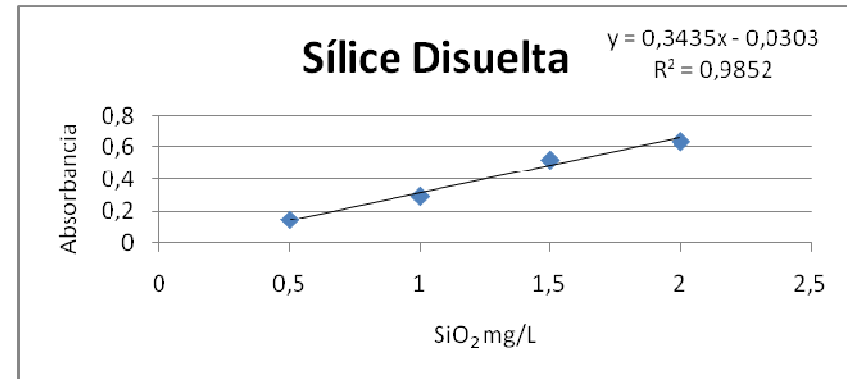
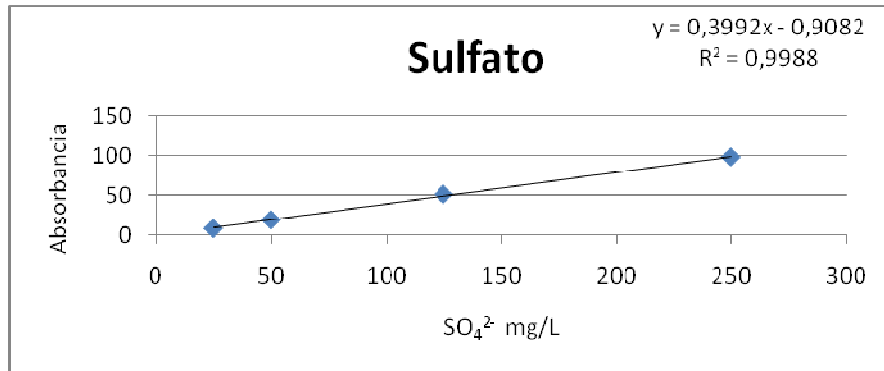
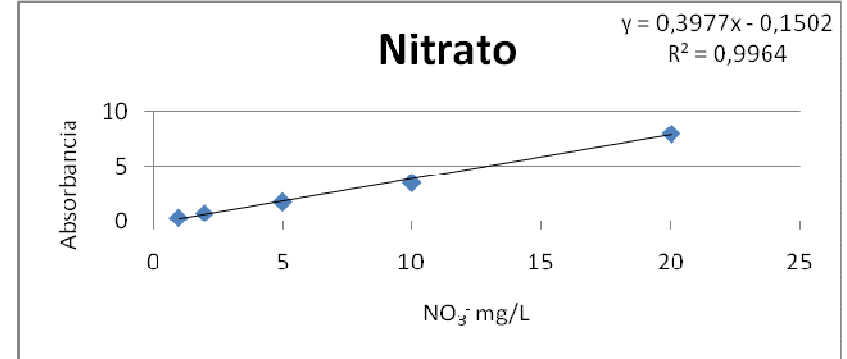
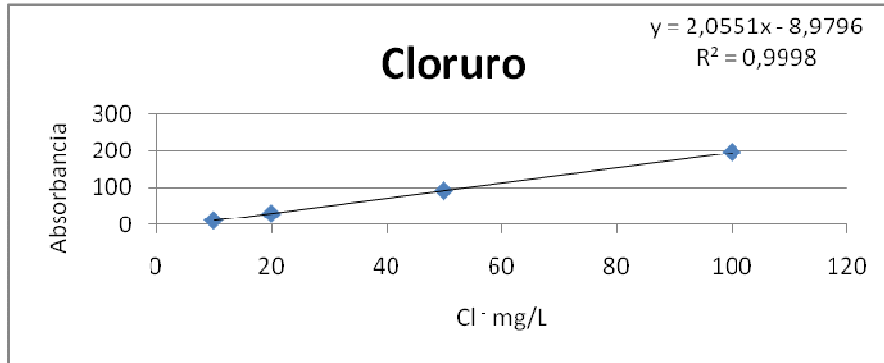
✓ Concentración elementos traza

Muestras	Mn	Sr	Li	Cd	Zn
MIVCAS-1	<LD	0,867	24,000	0,028	0,161
MIVCAS-2	0,118	0,915	0,067	0,032	< LD
MICHAS-3	<LD	0,714	0,039	0,031	< LD
MIVAAS-4	<LD	0,871	0,041	0,033	< LD
MILAASP-5	0,240	0,290	0,023	0,033	< LD
MICRAS-6	<LD	0,482	0,033	0,033	< LD
MILMAS-7	<LD	0,728	0,044	0,031	< LD
MIPCAS-8	<LD	1,028	0,048	0,033	< LD
MIPCAS-9	<LD	1,025	0,045	0,033	< LD
MIMAIAS-10	<LD	0,576	<LD	0,038	< LD
MIMAIASP-11	<LD	0,559	<LD	0,034	< LD
MIMAIASP-12	<LD	0,641	0,035	0,035	< LD
MIPCAS-13	<LD	0,945	0,040	0,034	< LD
MIPCAS-14	<LD	0,907	0,041	0,030	< LD
MIPCAS-15	<LD	0,961	0,049	0,033	< LD
MIPCAS-16	1,397	0,768	0,087	0,031	0,094
MIPAAS-17	<LD	0,901	0,043	0,032	< LD
MIPAAS-18	<LD	0,875	0,040	0,032	< LD
MIPAAS-19	<LD	1,222	0,052	0,032	< LD
MIPAAS-20	<LD	0,901	0,039	0,034	< LD
MIPAAS-21	<LD	0,785	0,055	0,034	< LD
MIZIAS-22	0,197	0,565	0,043	0,032	0,077
MIZIAS-23	0,374	0,632	0,050	0,036	<LD
MIEBAS-24	<LD	0,537	0,085	0,001	0,111
MICAAS-25	0,009	0,869	0,076	0,033	0,077
LD	0,009	0,006	0,026	0,002	0,073

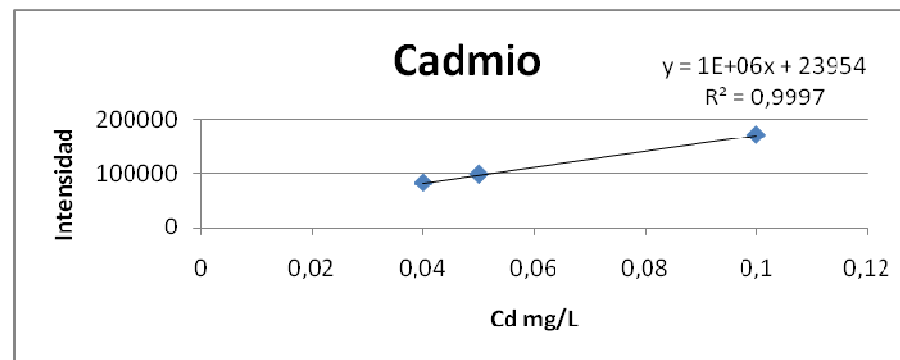
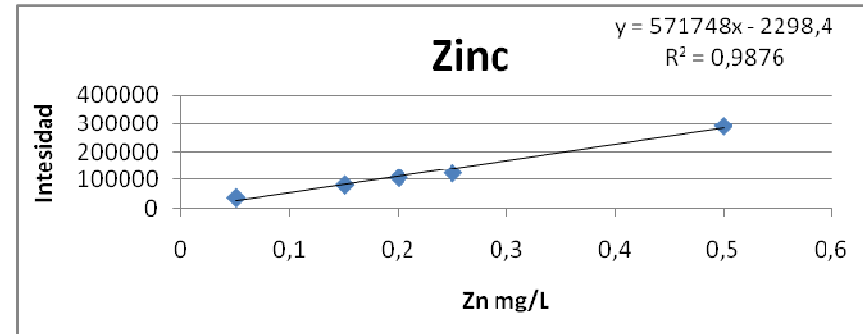
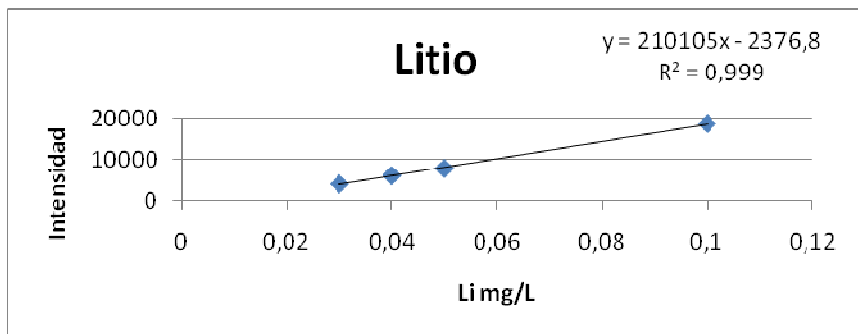
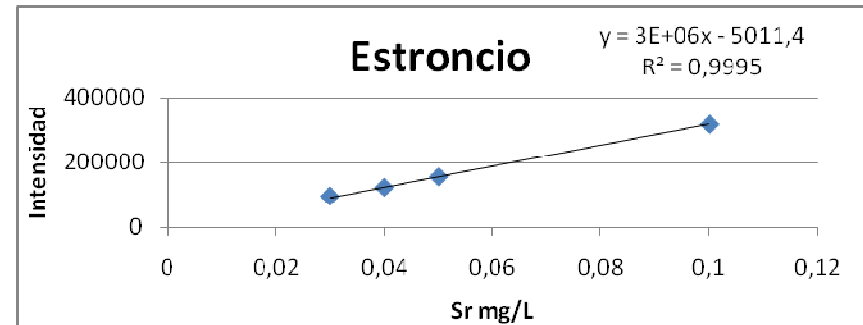
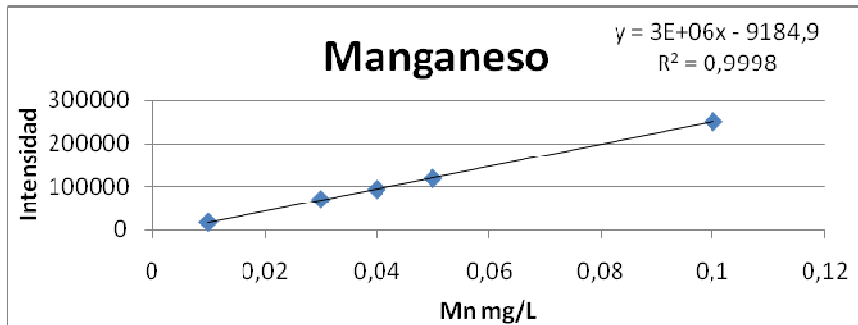
LD=Límite de detección

✓ Curvas de calibración para elementos mayoritarios





✓ Curvas de calibración para elementos traza



APENDICE C

✓ Conductividad teórica

Cond. ideal catiónica + Cond. ideal aniónica

Donde :

Cond. ideal catiónica ( $\mu\text{S/cm}$ ) =  $\sum (\text{cationes} * \mu\text{o}) [((e^{-\text{pH}}) * 1000) * 349,8]$

Cond. ideal aniónica ( $\mu\text{S/cm}$ ) =  $\sum (\text{aniones} * \mu\text{o})$

Muestras	conductivida d ( $\mu\text{s/cm}$ )	Cl cationes	Cl aniones	Cl
MIVCAS-1	1529	964,856	874,74	1839,597
MIVCAS-2	1579	959,022	962,11	1921,130
MICHAS-3	1880	847,151	936,77	1783,923
MIVAAS-4	1603	727,583	873,96	1601,544
MILAASP-5	1222	591,901	771,91	1363,807
MICRAS-6	1370	617,529	751,30	1368,829
MILMAS-7	1522	739,553	880,76	1620,310
MIPCAS-8	1018	660,941	686,20	1347,139
MIPCAS-9	1037	655,220	661,89	1317,106
MIMAIAS-10	591	369,610	389,07	758,680
MIMAIASP-11	557	379,212	394,07	773,285
MIMAIASP-12	570	346,423	295,74	642,160
MIPCAS-13	982	640,633	615,50	1256,130
MIPCAS-14	1067	690,576	751,48	1442,060
MIPCAS-15	1015	666,567	648,15	1314,718
MIPCAS-16	1322	757,045	946,07	1703,117
MIPAAS-17	964	668,217	639,26	1307,472
MIPAAS-18	987	631,135	623,54	1254,676
MIPAAS-19	1286	730,826	770,66	1501,486
MIPAAS-20A	1005	662,461	664,08	1326,544
MIPAAS-20B	1001	635,822	656,52	1292,346
MIPAAS-20C	993	633,066	667,65	1300,720
MIPAAS-21	1258	768,223	871,72	1639,946
MIZIAS-22	1324	810,982	902,92	1713,899
MIZIAS-23	995	554,461	604,77	1159,234
MIEBAS-24	845	560,652	523,58	1084,232
MICAAS-25	1580	1020,411	1199,77	2220,185

## APÉNDICE E

- ✓ Parámetros de calidad para las aguas, que definen el criterio para cada uso.

### Aguas de calidad excelente ó clase 1

Parámetro	Límite o rango máximo
Aluminio	0,2 mg/l
Arsénico total	0,01 mg/l
Bario total	0,7 mg/l
Berilio	0,004 mg/l
Boro	0,3 mg/l
Cadmio total	0,003 mg/l
Calcio	200 mg/l
Cianuro total	0,07 mg/l
Cloruros	300 mg/l
Cobre total	0,2 mg/l
Cromo total	0,05 mg/l
Detergentes	1 mg/l
Fenoles	0,003 mg/l
Fluoruros	<1,5 mg/l
<i>Hidrocarburos</i>	<i>Ausentes</i>
Hierro	1 mg/l
Magnesio	70 mg/l
Manganeso	0,1 mg/l
Mercurio total	0,001 mg/l
Molibdeno	0,01 mg/l
Níquel	0,02 mg/l
Nitritos + Nitratos (N)	10,0 mg/l
Oxígeno Disuelto	> 5 mg/l
pH	6,5 -8,5
Plata total	0,05 mg/l
Plomo total	0,01 mg/l
Selenio	0,01 mg/l
Sodio	140 mg/l
Sólidos disueltos totales	1300 mg/l
Sulfatos	340 mg/l
Vanadio	0,1 mg/l
Zinc	5,0 mg/l

### Aguas de calidad muy buenas o clase 2

Parámetro	Limite o rango máximo
Aluminio	0,2 mg/l
Arsénico total	0,05 mg/l
Bario total	0,7 mg/l
Bicarbonatos	370 mg/l
Boro	0,3 mg/l
Cadmio total	0,003 mg/l
Calcio	200 mg/l
Carbonatos	5 mg/l
Cianuro total	0,07 mg/l
Cloruros	250 mg/l
Cobre total	0,2 mg/l
Conductividad específica	2000 (µS/cm)
Cromo total	0,05 mg/l
Detergentes	1,0 mg/l
Fenoles	0,003 mg/l
Fluoruros	< 1,5 mg/l
<i>Hidrocarburos</i>	<i>Ausentes</i>
Hierro total	1,0 mg/l
Litio	2,5 mg/l
Magnesio	70 mg/l
Manganeso total	0,2 mg/l
Mercurio total	0,001 mg/l
Molibdeno	0,01 mg/l
Níquel	0,02 mg/l
Nitratos+Nitritos	10 mg/l
Oxígeno disuelto	> 5 mg/l
pH	6,5 – 8,5
Plata	0,05 mg/l
Plomo	0,01 mg/l
Sodio	140 mg/l
Sólidos totales disueltos	1300 mg/l
Selenio	0,02 mg/l
Sulfatos	340 mg/l
Vanadio	0,1 mg/l
Zinc	5,0 mg/l
Potasio	20 mg/l

Tomado del Decreto Presidencial 1508 (Gaceta Oficial, 2005)

### Aguas de calidad buena ó clase 3

Parámetro	Limite o rango máximo
Aluminio	1,0 mg/l
Arsénico total	0,05 mg/l
Bario total	1,0 mg/l
Bicarbonatos	370 mg/l
Boro	1,0 mg/l
Cadmio total	0,005 mg/l
Calcio	200 mg/l
Carbonatos	5 mg/l
Cianuro total	0,2mg/l
Cloruros	250 mg/l
Cobre total	0,2 mg/l
Cromo total	0,05 mg/l
Detergentes	1,0 mg/l
Fluoruros	< 1,5 mg/l
Hierro total	5,0 mg/l
Hidrocarburos	Sin película visible
Litio	2,5 mg/l
Magnesio	70 mg/l
Manganeso total	0,2 mg/l
Mercurio total	0,001 mg/l
Molibdeno	0,01 mg/l
Níquel	0,2 mg/l
Oxígeno disuelto	>5 mg/l o al 60% del valor de saturación
pH	6,5 – 8,5
Plata	0,05 mg/l
Plomo	0,05 mg/l
Sólidos totales disueltos	1300 mg/l
Selenio	0,02 mg/l
Sulfatos	340 mg/l
Vanadio	0,1 mg/l
Zinc	5,0 mg/l
Potasio	20 mg/l

### Aguas de calidad aceptable ó clase 4

Parámetro	Limite o rango máximo
Aluminio	1,5 mg/l
Arsénico total	0,05 mg/l
Bario total	1,0 mg/l
Boro	5,0 mg/l
Cadmio total	0,01 mg/l
Cianuro total	0,2 mg/l
Cobre total	2 mg/l
Cromo total	0,5 mg/l
Detergentes	1 mg/l
Fenoles	0,3 mg/l
Fluoruros	<1,5 mg/l
Hierro	5 mg/l
Hidrocarburos	Sin película visible
Mercurio total	0,001 mg/l
Oxígeno Disuelto	> 2 mg/l
pH	3,8 -10,5
Plata total	0,05 mg/l
Plomo total	0,05 mg/l
Selenio	0,01 mg/l
Zinc	5,0 mg/l

Tomado del Decreto Presidencial 1508 (Gaceta Oficial, 2005)

APENDICE D

✓ Balance iónico

$$\% \text{ BI} = [(\Sigma^+ - \Sigma^-) / (\Sigma^+ + \Sigma^-)] * 100$$

Donde:

$\Sigma^+$  representa la sumatoria de las concentraciones de las especies catiónicas  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\Sigma^-$  es la sumatoria de las especies aniónicas  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , todos ellos expresados en meq/L.

Muestras	Tipo de muestra	□ Cationes	□ Aniones	%BI
MIVCAS-1	pozo	16,676	14,4174	7
MIVCAS-2	pozo	16,554	15,5492	3
MICHAS-3	pozo	15,137	15,6331	-2
MIVAAS-4	pozo	13,089	14,6489	-6
MILAASP-5	quebrada	10,551	12,9682	-10
MICRAS-6	pozo	10,917	13,0503	-9
MILMAS-7	pozo	13,011	14,6300	-6
MIPCAS-8	pozo	11,326	11,5655	-1
MIPCAS-9	pozo	11,221	11,2847	0
MIMAIAS-10	pozo	6,286	6,6792	-3
MIMAIASP-11	quebrada	6,529	6,5752	0
MIMAIASP-12	quebrada	5,887	5,3527	5
MIPCAS-13	pozo	10,977	10,5623	2
MIPCAS-14	pozo	11,835	12,7614	-4
MIPCAS-15	pozo	11,437	11,0844	2
MIPCAS-16	pozo	12,935	14,7063	-6
MIPAAS-17	pozo	11,522	10,9754	2
MIPAAS-18	pozo	10,816	10,7579	0
MIPAAS-19	pozo	12,540	12,8898	-1
MIPAAS-20	pozo	11,374	11,2976	0
MIPAAS-21	pozo	13,281	14,2280	-3
MIZIAS-22	pozo	14,253	14,5423	-1
MIZIAS-23	pozo	9,693	10,2799	-3
MIEBAS-24	pozo	9,599	9,5022	1
MICAAS-25	pozo	17,648	18,1952	-2



## APENDICE F

✓ Índices de saturación

Muestras	Tipo de muestra	IS Calcita	IS Cuarzo	IS Aragonito	IS Anhidrita	IS Dolomita
MIVCAS-1	pozo	2,1302	1,2504	1,9847	1,10	4,6947
MIVCAS-2	pozo	2,1723	1,3436	2,0268	1,11	4,7574
MICHAS-3	pozo	1,1651	1,5669	1,0196	0,81	3,2737
MIVAAS-4	pozo	1,306	1,5423	1,1605	0,75	3,5653
MILAASP-5	quebrada	2,0797	1,6382	1,9342	0,53	5,0911
MICRAS-6	pozo	2,0742	1,493	1,9287	0,59	4,9258
MILMAS-7	pozo	2,1083	1,5176	1,9628	0,80	4,9155
MIPCAS-8	pozo	2,1258	1,358	1,9803	0,93	4,5596
MIPCAS-9	pozo	2,6729	1,4145	2,5273	0,89	5,6509
MIMAIAS-10	pozo	2,2761	1,2826	2,1306	0,64	4,719
MIMAIASP-11	quebrada	2,5565	1,3426	2,411	0,65	5,5193
MIMAIASP-12	quebrada	3,0194	1,2153	2,8739	0,42	6,2177
MIPCAS-13	pozo	2,4833	1,4148	2,3378	0,85	5,2878
MIPCAS-14	pozo	2,4643	1,4271	2,3188	0,93	5,2367
MIPCAS-15	pozo	2,617	1,4805	2,4715	0,87	5,5704
MIPCAS-16	pozo	2,6069	1,6735	2,4614	1,12	5,3676
MIPAAS-17	pozo	2,5362	1,427	2,3907	0,85	5,514
MIPAAS-18	pozo	2,3432	1,3738	2,1977	0,85	5,0134
MIPAAS-19	pozo	2,6954	1,3576	2,5498	0,91	5,716
MIPAAS-20	pozo	2,4882	1,3578	2,3427	0,89	5,3304
MIPAAS-21	pozo	2,6798	1,3149	2,5343	0,99	5,8065
MIZIAS-22	pozo	2,4084	1,8281	2,2628	0,97	5,4826
MIZIAS-23	pozo	2,1991	1,9295	2,0536	0,67	5,0113
MIEBAS-24	pozo	2,3282	2,0111	2,1827	0,73	4,9743
MICAAS-25	pozo	2,1586	1,7873	2,0131	1,24	4,7279