

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



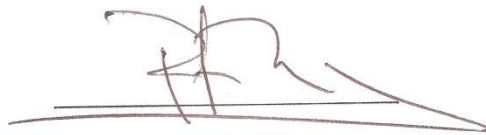
ESTUDIO HIDROGEOQUÍMICO Y DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS A PARTIR DEL MÉTODO ESTADÍSTICO FUZZY SET EN LA CUENCA DEL RIO PALMAR, MUNICIPIO ROSARIO DE PERIJÁ, ESTADO ZULIA.

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre Universidad
Central de Venezuela por la Br.
Denis Sinayd Vegas Rodríguez
como requisito para al Título de
Licenciada en Química Opción
Tecnología

Caracas, Octubre 2016

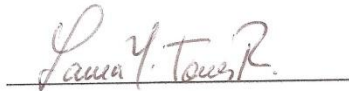
ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "**ESTUDIO HIDROGEOQUÍMICO Y DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS A PARTIR DEL MÉTODO ESTADÍSTICO FUZZY SET EN LA CUENCA DEL RIO PALMAR, MUNICIPIO ROSARIO DE PERIJÁ, ESTADO ZULIA.**", presentado por la Br. Denis Sinayd Vegas Rodríguez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Química.



Prof. Ramón Montero

(Tutor Académico)



Prof. Laura Torres

(Jurado)



Prof. Carlos Yanes

(Jurado)

Dedicatoria

A mi madre por ser mi más grande impulso para seguir adelante y por quien lucho día a día, por ti mi vieja yo doy toda mi vida. A mi novio y futuro esposo por acompañarme en cada momento en el que me sentía sin fuerzas y quien me ayuda a volver a tenerlas. A mi abuela por siempre decirme vamos mi muñeca tu puedes con eso y más.

A USTEDES LOS AMO!!! 

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser mi guía y encaminarme en todo momento en los cuales me sentía derrumbada y sin fuerzas para seguir adelante.

A la máxima casa de estudio, aquella que "*Vence las Sombras*", mi ilustre Universidad Central de Venezuela, quien me abrió las puertas para formarme como profesional. A la Facultad de Ciencias, la Escuela de Química y el Instituto de Ciencias de la Tierra por permitirme crecer académicamente y por los cuales conocí personas maravillosas.

A mi madre quien es mi razón de ser, por quien lucho día a día, quien además es mi mejor amiga. No tengo palabras para agradecerte todo lo que has hecho por mí, estuviste conmigo en este largo y arduo recorrido, GRACIAS por estar allí y secar mis lágrimas, GRACIAS por compartir mis alegrías, GRACIAS por enseñarme que debo luchar por lo que quiero, GRACIAS por jamás abandonarme. Porque tú lo eres TODO madre TE AMO y por ti soy lo que soy hoy en día.

A mi abuela hermosa por consentirme, apoyarme, alentarme y no desampararme, gracias a ti hoy soy una mujer de bien, tu que eres mi segunda madre, que me enseñaste el camino correcto y quien no permitió desviarme de él. Le pido a Dios que me regale muchos años más a tu lado porque TE AMO, porque eres importante en mi vida, por eso quiero que sepas que siempre seré tu muñeca.

A mi novio Luis Echenique, mi compañero de vida y mi mejor amigo, gracias por acompañarme en estos años de lucha, de los cuales jamás me dejaste sola, siempre me recordaste que podía con todo lo que me propusiese, me siento muy feliz de tenerte a mi lado mi amor y que celebres junto a mí este paso tan importante en mi vida, el cual es sólo el comienzo de los triunfos que viviremos juntos. ¡TE AMO ENORME!

A Leidy Valencia por enseñarme que la amistad verdadera existe, quien me ha brindado su cariño sincero, el cual atesoro como uno de los regalos más hermosos que me ha dado Dios, te convertiste en mi apoyo incondicional, mi amiga, mi hermana de esas que te da la vida. Gracias por estar allí conmigo, por siempre

tener palabras de aliento para mí y darme ese impulso que se necesita para seguir adelante. ¡TE ADORO INMENSO NENA!

A mi hermanito Luis Arreaza, Gracias por siempre apoyarme, eres sin duda alguna especial e importante en mi vida, te convertiste en parte de mi familia, muchísimas gracias por querer y respetar a los míos, sabes muy bien que tienes un lugar muy bonito en mi corazón. ¡TE AMO HERMANO!

A Fabiola Isturiz, quien se ha convertido en un miembro más de la familia de locos, gracias por estar allí priiii ¡TE QUIERO MUCHO!

A mis amigos hermosos Jesús Guerra, Anais Benavides y Jesús Camejo. Con ustedes compartí los mejores momentos de mi vida en la uni, a quienes los tengo presente como la familia que uno escoge y por siempre serán mi grupo predilecto. ¡LOS AMO GRANDE!

A mi tutor, el profesor Ramón Luis Montero Mudarra, por brindarme la oportunidad de desarrollar este proyecto, infinitamente agradecida por su apoyo y su confianza profe, mil gracias.

Al profesor Jesús Monsalve por ayudarme en el desarrollo del proyecto y por tenerme toda la paciencia del mundo, de verdad muy contenta con todo el apoyo que me brindó, muchas gracias profe.

Al Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) por abrirme las puertas y apoyarme en cada paso que necesitaba realizar, junto a los profesionales que allí laboran MSc Fernando Decarli, Lic. Manuel Figuera, Lic. Alba Bermúdez, Dr. Pedro Cárdenas y Lic. Silvana La Cruz.

¡A TODOS MUCHÍSIMAS GRACIAS!

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación fue realizado el estudio hidrogeoquímico y de la calidad de las aguas subterráneas a partir del método estadístico Fuzzy Set en la cuenca del río Palmar, Municipio Rosario de Perijá, estado Zulia. Para ello, se emplearon los datos históricos suministrados por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) en conjunto con Hidrolago en el año 1973 y una parte de los datos obtenidos por Montero (2006) en su estudio geoquímico de las aguas subterráneas de la cuenca del lago de Maracaibo, estado Zulia, para un total de 76 muestras de aguas subterráneas captadas en la cuenca del río Palmar. Esto con el fin de identificar los factores y procesos que controlan la calidad química de las aguas.

Para cumplir con los objetivos planteados, durante la fase de campo, se midieron los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad; mientras que en la etapa de laboratorio se determinaron las concentraciones de las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y NO_3^- . Las técnicas utilizadas para realizar las determinaciones de las concentraciones de las especies químicas fueron la titulación potenciométrica, la espectroscopía de emisión y absorción atómica de llama y la cromatografía iónica. Los resultados obtenidos fueron validados a través de los cálculos de balance iónico y de la conductividad teórica.

Por su parte, la utilización del diagrama de Piper permitió identificar la presencia de cuatro (4) facies hidrogeoquímicas en la zona de estudio, a saber: $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ o $\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ y $\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$ o $\text{Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$. Asimismo, el diagrama de Schoeller permitió corroborar cinco (5) facies hidrogeoquímicas en dicha zona, las cuales fueron: $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$ y $\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$.

Por otro lado, las figuras de Stiff permitieron identificar los subtipos de aguas presentes en la zona de estudio. Igualmente, las relaciones interiónicas indicaron que los principales procesos que controlan la composición química de las aguas subterráneas son el intercambio catiónico, mezcla de aguas connatas con aguas meteóricas, precipitación e hidrólisis de silicatos y aluminosilicatos como feldespato; mientras que los factores son: la litología, el clima, el tiempo de

residencia y las actividades antrópicas que involucran la ganadería y la agricultura. En el mismo orden de ideas, los diagramas de Gibbs indicaron que el principal proceso responsable de la composición química de las aguas estudiadas es el proceso de interacción agua-roca, así como el factor climático a través de la evaporación atmosférica.

Finalmente, en lo referente a la calidad química, se señala que para las especies químicas Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- y NO_3^- el porcentaje de muestras obtenido 98,68%, 90,79%, 94,74%, 88,16% y 96,05% respectivamente, permitió inferir que la mayor cantidad de muestras se ubican en la clasificación de aguas tipo 1 o excelente. Asimismo, los parámetros fisicoquímicos entran dentro de esta clasificación alrededor del 100% de las muestras. Por su parte, en cuanto las especies químicas Na^+ y Cl^- aproximadamente la mitad de las muestras inventariadas entraron en la clasificación de aguas tipo 1 o excelente. Para el K^+ un 68,42% de las muestras se ubicaron en la clasificación tipo 1 o excelente, mientras que el 32,58% restante resultaron ser aguas tipo 4 o aceptables, según lo establecido por el Decreto N° 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995).

Por su parte, el mapa final para la calidad química de las aguas subterráneas estudiadas, fue elaborado utilizando el método estadístico Fuzzy Set, basado en el Sistema de Información Geográfica (ArcGIS 10.2), dicho mapa mostró que el uso del agua para consumo humano, agrícola e industrial resulta ser tipo 1 o excelente y tipo 2 o muy buena en la mayor parte de la cuenca, atendiendo a la normativa establecida por el Decreto Presidencial N° 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995). Por su parte, los resultados del análisis para la relación de adsorción de sodio indican que las muestras en su mayoría están caracterizadas por ser de peligro de sodificación bajo (1) y medio (2), por lo cual son aptas para el riego.

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO	PÁG
I.INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO GENERAL.....	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
II.REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
II.1 Aguas subterráneas y Acuíferos	5
II.2 Composición química del agua subterránea	8
II.3 Contaminación de las aguas subterráneas	10
Contaminación urbana y doméstica.....	11
Contaminación agrícola.....	11
Contaminación industrial.....	12
II.4 Clasificación de las aguas subterráneas	13
Según su origen.....	13
Según la concentración de sólidos disueltos totales (SDT).....	14
Según su composición química.....	15
II.5 Calidad de las aguas subterráneas	15
II.6 Fenómenos que definen y controlan la composición y calidad de las aguas subterráneas	16
Intercambio Iónico.....	17
Reducción de sulfatos.....	17
Oxido-Reducción.....	17
Mezclas.....	18
II.7 Factores que controlan la composición química de las aguas	18
Clima.....	18
Litología.....	19
Topografía.....	19

Factores antrópicos.....	20
II.8 Parámetros que se determinan en el estudio de calidad de agua.....	20
Temperatura.....	20
pH.....	21
Conductividad eléctrica.....	21
II.9 Herramientas hidrogeoquímicas de interpretación.....	22
Relación Mg^{2+}/Ca^{2+}	26
Relación K^+/Na^+	26
Relación Cl^-/HCO_3^-	26
Relación SO_4^{2-}/Cl^-	26
II.10 Calidad de agua en Venezuela.....	27
II.11 Aplicabilidad de la estadística.....	28
II.12 Índice de calidad para riego.....	32
II.12.a Relación de adsorción de sodio.....	33
III. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO.....	36
III.1 Ubicación Geográfica.....	36
III.2 Clima.....	38
III.3 Hidrografía.....	38
III.4 Suelos.....	39
III.5 Vegetación.....	39
III.6 Geología.....	40
III.6.1 Formación El Milagro.....	40
III.6.2 Formación La Villa.....	41
III.6.3 Afloramientos el Grupo El Fausto.....	41
III.6.3 Grupo Cogollo.....	41
III.7 Hidrogeología.....	42
IV. ANTECEDENTES.....	44
Antecedentes Internacionales.....	44
Antecedentes Nacionales.....	47

V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	53
V.1 Etapa de pre-campo	53
V.2 Etapa de campo	54
V.3 Etapa de laboratorio	56
VI. TRATAMIENTO DE DATOS	58
VI.1 Validación de datos	58
VI.2 Herramientas de interpretación	61
VII. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	66
VII.1 Validación de resultados	66
VII.1.1 Balance iónico.....	67
VII.1.2 Relación entre la conductividad teórica frente a la conductividad de campo	68
VII.1.3 Relación de aniones frente a cationes.....	69
VII.2 Caracterización hidrogeoquímica	71
VII.2.1 Diagrama de Piper, Schoeller y figuras de Stiff.....	72
VII.3 Variación de los parámetros fisicoquímicos y los sólidos disueltos totales	75
VII.3.1 pH.....	75
VII.3.2 Conductividad.....	77
VII.3.3 Sólidos disueltos totales (SDT).....	78
VII.4 Variación de la concentración de los cationes mayoritarios Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺	80
VII.4.1 Na ⁺	82
VII.4.2 K ⁺	83
VII.4.3 Ca ²⁺	84
VII.4.4 Mg ²⁺	85
VII.5 Variación de la concentración de los aniones mayoritarios Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻	86
VII.5.1 Cl ⁻	88
VII.5.2 HCO ₃ ⁻	89

VII.5.3 SO_4^{2-}	90
VII.5.4 NO_3^-	91
VII.6 Relaciones iónicas	92
VII.6.1 Relación $r\text{Na}^+/\text{Cl}^-$	92
VII.6.2 Relación $r\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	95
VII.6.3 Relación $r\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$	97
VII.6.4 Relación $r\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$	98
VII.6.5 Relación $r\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ frente a la conductividad	99
VII.6.6 Relación $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$	100
VII.6.7 Relación $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$	101
VII.6.8 Diagrama de Gibbs	103
VII.7 Calidad química de las aguas subterráneas	105
VII.8 Índice de calidad para riego	119
VIII. CONCLUSIONES	122
IX. RECOMENDACIONES	124
X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
APÉNDICE A	129
APÉNDICE B	134
APÉNDICE C	138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación de las aguas subterráneas.....	5
Figura 2. Ciclo Hidrológico.....	6
Figura 3. Acuífero confinado y libre.....	8
Figura 4. Diagramas de Piper	23
Figura 5. Diagrama de Piper para clasificación química de las aguas.....	24
Figura 6. Figuras de Stiff.....	25
Figura 7. Gráfica representativa del método estadístico Fuzzy Set aplicado a la edad de una persona.....	30
Figura 8. Dendograma de análisis cluster en modo Q de los datos hidroquímicos para las muestras de agua subterránea de la mina de ciudad Ulsan, Korea.....	32
Figura 9. Ubicación geográfica cuenca río Palmar, estado Zulia.....	36
Figura 10. Ubicación de pozos históricos cuenca del río Palmar, estado Zulia..	37
Figura 11. Mapa geológico cuenca del río Palmar, estado Zulia.....	42
Figura 12. Mapa de las unidades hidrogeológicas cuenca del río Palmar, estado Zulia.....	43
Figura 13. Esquema de la metodología llevada a cabo durante la etapa de pre-campo.....	54
Figura 14. Esquema de la metodología llevada a cabo durante la etapa de campo.....	56
Figura 15. Esquema de la metodología llevada a cabo durante la etapa de laboratorio.....	57
Figura 16. Error porcentual obtenido por Kutos (2012) para muestras de aguas subterráneas captadas en la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay, estado Aragua.....	59
Figura 17. Relación de la conductividad ideal a 25°C contra la conductividad determinada en campo.....	61
Figura 18. Diagrama de Piper realizado a muestras de aguas subterráneas en	

la cuenca media y baja del río Palmar, estado Zulia.....	62
Figura 19. Relación iónica entre $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$	63
Figura 20. Figuras de Stiff obtenida por Toro (2012).....	64
Figura 21. Fuzzy set realizado al análisis de Cl^- , para determinar la calidad de agua potable a un conjunto de muestras de agua subterránea en la mina de ciudad Ulsan, Korea.....	65
Figura 22. Mapa de calidad química final obtenido a partir del método estadístico Fuzzy Set, a partir de un conjunto de muestras de agua subterránea en la mina de ciudad Ulsan, Korea.....	65
Figura 23. Balance iónico obtenido para las muestras de agua subterránea....	68
Figura 24. Conductividad teórica frente a conductividad de campo.....	69
Figura 25. Aniones frente a cationes.....	70
Figura 26. Diagrama de Piper obtenido para las muestras de agua subterránea.	72
Figura 27. Caja gráfica obtenida para el pH.....	75
Figura 28. Caja gráfica obtenida para la conductividad.....	77
Figura 29. Caja gráfica obtenida para los sólidos disueltos totales.....	79
Figura 30. Representación gráfica de la concentración de los cationes Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+}	81
Figura 31. Caja gráfica obtenida para el Na^+	82
Figura 32. Caja gráfica obtenida para el K^+	84
Figura 33. Caja gráfica obtenida para el Ca^{2+}	85
Figura 34. Caja gráfica obtenida para el Mg^{2+}	86
Figura 35. Representación gráfica de la concentración de los cationes Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^-	87
Figura 36. Caja gráfica obtenida para el Cl^-	88
Figura 37. Caja gráfica obtenida para el HCO_3^-	89
Figura 38. Caja gráfica obtenida para el SO_4^{2-}	90
Figura 39. Caja gráfica obtenida para el NO_3^-	91
Figura 40. Relación $r\text{Na}^+/\text{Cl}^-$	93
Figura 41. Relación $r\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ frente a la conductividad.....	100
Figura 42. Relación $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$	101

Figura 43. $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$	102
Figura 44. Grupo 1 (G1) de la relación obtenida por Jalali, 2005.....	103
Figura 45. Diagrama de Gibbs: relación entre los sólidos disueltos totales y la relación interiónica $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$	104
Figura 46. Diagramas de Gibb: Diagrama de Gibbs: relación entre los sólidos disueltos totales y la relación interiónica $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$	104
Figura 47. Mapa calidad química del parámetro fisicoquímico conductividad..	108
Figura 48. Mapa calidad química del parámetro fisicoquímico pH.....	109
Figura 49. Mapa calidad química de los SDT.....	110
Figura 50. Mapa calidad química del Na^+	111
Figura 51. Mapa calidad química del K^+	112
Figura 52. Mapa calidad química del Ca^{2+}	113
Figura 53. Mapa calidad química del Mg^{2+}	113
Figura 54. Mapa calidad química del Cl^-	114
Figura 55. Mapa calidad química del HCO_3^-	115
Figura 56. Mapa calidad química del SO_4^{2-}	116
Figura 57. Mapa calidad química del NO_3^-	117
Figura 58. Calidad química a partir del método estadístico fuzzy set.....	118
Figura 59. Peligro de sodificación para las muestras MASEP-00 a MASEP-23.....	120
Figura 60. Peligro de sodificación para las muestras MASEP-24 a MASEP-47.....	120
Figura 61. Peligro de sodificación para las muestras MASEP-48 a MASEP-71.....	121
Figura 62. Peligro de sodificación para las muestras MASEP-71 a MASEP-75.....	121

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Aniones y cationes mayoritarios presentes en aguas subterráneas....	9
Tabla 2. Tipos de agua	14
Tabla 3. Límite o rango de algunos parámetros que determinan la calidad de las aguas, según Gaceta Oficial N°5021, Decreto N°883 publicada en el año 1995.....	27
Tabla 4. Clasificación de los cuerpos de agua de acuerdo a su uso asociado.	27
Tabla 5. Conductividades equivalentes de los iones en solución a 25 °C.....	60
Tabla 6. Relación r_{Na^+/Cl^-}	93
Tabla 7. Relación $r_{Mg^{2+}/Ca^{2+}}$	95
Tabla 8. Relación r_{Mg^{2+}/Cl^-}	97
Tabla 9. Relación r_{Cl^-/HCO_3^-}	98
Tabla 10. Calidad química según Decreto N° 883.....	105

I. INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los tantos recursos renovables que nos proporciona la naturaleza, la cual usamos todos los días en forma individual. Es el componente que aparece con mayor abundancia en la superficie terrestre cubriendo cerca del 71% de la corteza de la Tierra, formando los océanos, los ríos y las lluvias, además de ser parte constituyente de todos los organismos vivos. La excepcional importancia del agua desde el punto de vista químico, reside en que la misma está involucrada en la casi totalidad de los procesos químicos que desde este punto de vista ocurren en la naturaleza. [1]

Normalmente, el agua según su ubicación en el ciclo hidrológico se puede clasificar en superficial y subterránea. Es importante destacar que de toda el agua contenida en el planeta, las aguas subterráneas constituyen un importante reservorio, ya que en contraste con las aguas superficiales, en la mayoría de los casos no necesitan ser tratadas previamente, bien sea para consumo doméstico o industrial; además, éstas constituyen una parte esencial del ciclo hidrológico. [2]

En la literatura se refieren al término agua subterránea como todo tipo de agua situada por debajo de la superficie terrestre, producto del resultado de la infiltración del agua, generalmente meteórica, a través de una formación geológica con características físicas favorables tales como porosidad y permeabilidad, que permiten su transporte y almacenamiento. [3]

El agua subterránea tiende a ser dulce y potable, pues la circulación del agua en el subsuelo conlleva a depurar el agua de partículas y microorganismos contaminantes. Sin embargo, en ocasiones éstos llegan al acuífero como consecuencia de la actividad humana, entre las cuales se encuentran la construcción de fosas sépticas y de las actividades antrópicas, entre otras. Por otro lado, la contaminación también puede deberse a factores naturales, si los minerales que conforman las unidades acuíferas se encuentran enriquecidos con sales disueltas o por la meteorización de las formaciones rocosas presentes en la superficie que contienen especies químicas cuyos valores podrían estar en

cantidades superiores al determinado como dañino para la salud humana, animal o para el entorno biótico y abiótico, que luego son lixiviadas hacia el subsuelo alcanzando a las aguas subterráneas. [4]

En general, la evaluación de la calidad del agua se realiza mediante una serie de análisis de laboratorio dirigidos a conocer cualitativa y cuantitativamente las características físicas, químicas y biológicas más importantes que pueden afectar su uso real y potencial, así como el tipo y grado de tratamiento requerido para un adecuado funcionamiento. [5]

En la actualidad, el estudio de la hidrogeoquímica y calidad de las aguas subterráneas se basa en herramientas convencionales; a saber: diagramas de Piper, figuras de Stiff, relaciones interiónicas, entre otros. Asimismo, existe un método estadístico que permite de manera eficaz comprender los procesos y calidad de las aguas subterráneas, empleando un conjunto de funciones en escala lineal, mostrando tres parámetros que definen al agua como deseable, aceptable e indeseable, mediante el uso del programa ArcGIS 10.2 basado en el Sistema de Información Geográfica.

El deterioro de la calidad del agua se ha convertido en motivo de preocupación a nivel mundial con el crecimiento de la población humana, la expansión de la actividad agrícola e industrial y la amenaza del cambio climático, como consecuencia de importantes alteraciones en el ciclo hidrológico. [6]

Por su parte, en Venezuela la disminución en las capacidades en los reservorios superficiales, por la acción combinada de la sedimentación y la evaporación, además del deterioro de las cuencas altas por la intervención humana más los efectos de la variabilidad climática, conjuntamente con la explosión demográfica ocurrida en los últimos años entre otros factores, han determinado un incrementado en el uso de las aguas subterráneas como fuente de abastecimiento para las poblaciones, la agricultura, el desarrollo industrial y en proyectos prioritarios económicos que impulsa el Estado. En consecuencia, la magnitud y dimensión de los volúmenes de aguas requeridos, ha forzado a los entes públicos

y privados a impulsar la explotación y aprovechamiento de las aguas subterráneas, como fuente alterna y complementaria. [7]

En algunas regiones de Venezuela donde los factores señalados han tenido un fuerte impacto, sus reservorios de aguas superficiales y subterráneas podrían estar contaminadas o en vías de que dicho proceso ocurra, este es el caso del estado Zulia, particularmente en la mayoría de los cuerpos de aguas pertenecientes a la región geográfica del Lago de Maracaibo y de las cuencas y subcuencas contenidas en ella, como la cuenca del río Palmar.

Por esta razón, se ha escogido como zona de estudio la cuenca del Río Palmar, situada en la parte nor-occidental del Estado Zulia, entre los municipios Mara y Rosario de Perijá, el cual con una longitud aproximada de 210 km, abarca una superficie de 2580 km². [8]

En atención a lo antes señalado surge el presente trabajo de investigación, cuya importancia primordial se debe a que se realizará por primera vez en Venezuela un análisis exhaustivo de la calidad de las aguas subterráneas a partir de la herramienta estadística Fuzzy Set, en conjunto con el programa de información geográfica ArcGIS 10.2; asimismo se empleará la relación de adsorción de sodio para el estudio de la calidad del agua para el riego, esto junto a herramientas hidrogeoquímicas convencionales como los diagramas de Piper, Schoeller, figuras de Stiff y relaciones iónicas que permitirán conocer los factores y procesos que controlan la composición química de las aguas subterráneas.

Para ello, en este trabajo de investigación se plantea el siguiente objetivo principal:

Estudiar la hidrogeoquímica de las aguas subterráneas de la cuenca del río Palmar, estado Zulia mediante herramientas convencionales y la calidad química a partir del método estadístico Fuzzy Set.

Para poder alcanzar el objetivo general antes mencionado, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar las aguas subterráneas mediante la medición de los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad eléctrica, así como la determinación de las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y NO_3^- , alcalinidad y concentración de los sólidos disueltos totales (SDT).
2. Identificar las facies hidrogeoquímicas presentes en la zona de estudio, así como los factores que controlan la composición química de las aguas subterráneas.
3. Determinar la calidad del agua subterránea empleando la normativa establecida por el Decreto N° 883 y la estadística Fuzzy Set.
4. Determinar la calidad de riego de las aguas subterráneas empleando la relación de adsorción de sodio (RAS).

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Seguidamente son señalados una serie de términos conceptuales asociados a las aguas subterráneas, con la finalidad de sustentar de manera teórica el presente trabajo de investigación y faciliten la comprensión e interpretación de los resultados que se obtengan.

II.1 Aguas subterráneas y acuíferos

El agua subterránea es aquella existente bajo la superficie del terreno. En concreto, se refiere al agua situada bajo el nivel freático, que está saturando completamente los poros y fisuras de dicho terreno. Esta agua fluye a la superficie de forma natural a través de manantiales, cauces fluviales, o bien directamente al mar. Puede también ser dirigida artificialmente a pozos, galerías y otros tipos de captaciones; esta representa una fracción importante de la masa de agua presente en los continentes. Dichas aguas están almacenadas en acuíferos, ubicados a diferentes niveles de profundidad, hasta sistemas confinados que están a varios kilómetros por debajo de la superficie. Se pueden encontrar en casi cualquier parte, trátase de zonas húmedas, áridas o semiáridas. ^{[9][10]} En la figura 1, ilustra la ubicación de las aguas subterráneas en el subsuelo.

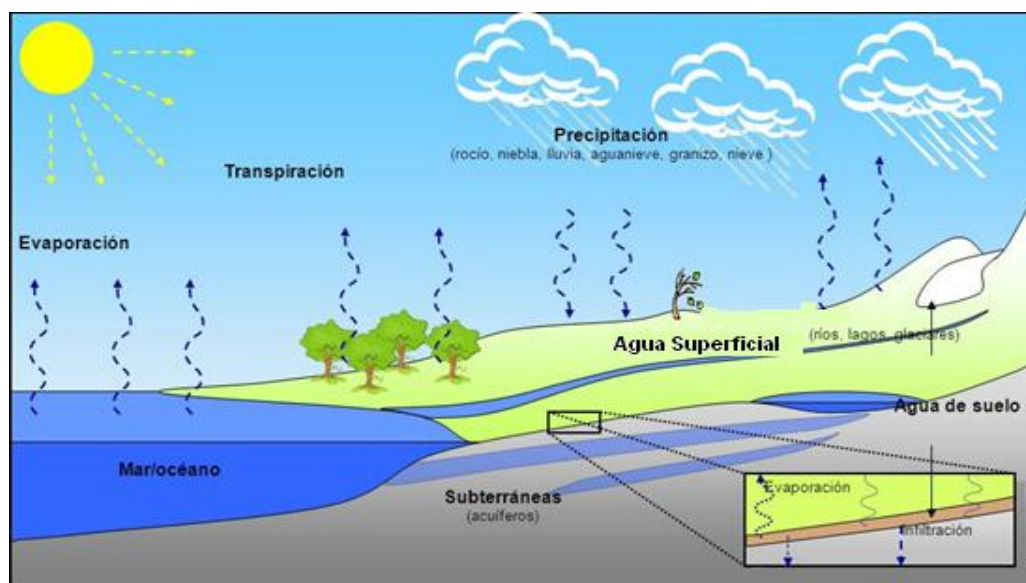


Figura 1. Ubicación de las aguas subterráneas. ^[11]

El agua subterránea tiene una participación importante en el ciclo hidrológico; este se entiende como el conjunto de cambios que experimenta el agua en la naturaleza, tanto en su estado sólido, líquido o gaseoso, como en su expresión superficial, sub-superficial y subterránea, entre otras. [12]

Se podría asumir que el ciclo hidrológico se inicia con la evaporación del agua a partir de toda superficie evaporante. Este vapor asciende a la atmósfera hasta cierta altura donde se condensa para formar las nubes, estas darán lugar a las precipitaciones bajo sus diferentes formas: líquida, nieve o granizo. Sin embargo, la mayor parte llega hasta la superficie de la tierra donde sigue diferentes caminos: parte se evapora inmediatamente desde las plantas sobre las que ha caído, parte se infiltra penetrando en el suelo desde donde reaparecerá bajo la forma de manantiales o constituirá las capas de agua subterránea, que después pueden ser empleadas por el hombre. Del agua precipitada y que no se ha infiltrado o evaporado, se forman los cursos de agua superficiales, como riachuelos, ríos, lagos, mares y océanos, desde donde se inicia nuevamente el ciclo. [10] La figura 2 describe las diferentes etapas que se llevan a cabo durante el ciclo hidrológico.

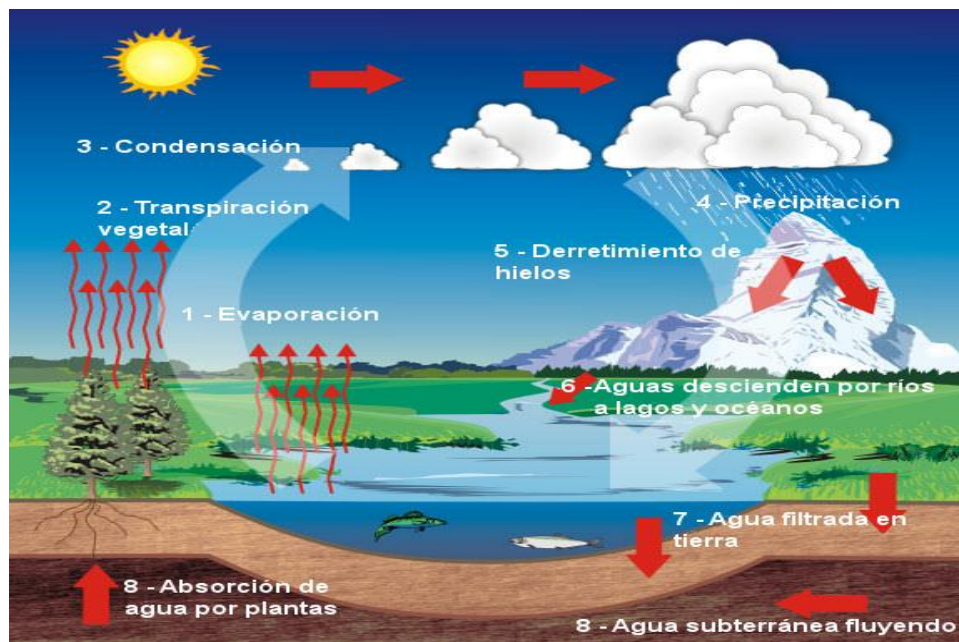


Figura 2. Ciclo hidrológico. [13]

El agua subterránea se encuentra almacenada en una formación geológica del subsuelo llamada acuífero, generalmente limitada tanto en su parte superior como inferior. Cuando estas unidades limitantes transmiten el agua muy lentamente y se dificulta la extracción en cantidades importantes mediante procesos de captación, reciben el nombre de acuitardo; por el contrario si conteniendo agua en su interior no la transmiten y, por tanto, no permiten extraerla, se utiliza el término acuicludo; finalmente para definir aquellas formaciones geológicas que no contienen agua se emplea el término acuífugo. [9]

Los acuíferos se clasifican según la presión hidrostática en libres, confinados y semiconfinados; asimismo, en cuanto al tipo de material que lo constituye, se denominan como acuíferos en rocas ígneas, en rocas metamórficas, en sedimentos no consolidados y en rocas sedimentarias consolidadas. [9]

Los acuíferos libres se definen como aquellos en los que el límite superior del nivel freático forma una superficie real que está en contacto con el aire y por lo tanto se encuentra a presión atmosférica, liberan agua por desaturación; es decir, el agua que ceden es la procedente del drenaje de sus poros. [14]

Por su parte los acuíferos confinados son aquellos que en su límite superior o techo, el agua está a una presión superior a la presión atmosférica. Presentan además una capa impermeable suprayacente que no permite su alimentación directa, sino a partir de una zona distante donde el material acuífero queda expuesto a la infiltración de las precipitaciones. [9][14]

El término de acuífero semiconfinado puede considerarse como un caso particular de los acuíferos confinados, en los que el muro, el techo o ambos, no son totalmente impermeables sino que permiten la circulación vertical del agua. [9]

En la figura 3 se esquematizan los acuíferos confinados y libres, así como algunos términos asociados a ellos.



Figura 3. Acuífero confinado y libre. ^[9]

II.2 Composición química del agua subterránea

La composición química del agua subterránea natural se define a partir de los análisis de muestras recogidas adecuadamente y se cuantifica por medio de la concentración de cada constituyente analizado. Aunque son más de 60 los constituyentes y propiedades del agua subterránea natural que pueden encontrarse cuantificados en análisis químicos, por lo general y en estudios convencionales, sólo se determinan entre 10 y 20 parámetros fundamentales. ^[15]

A pesar de la gran variabilidad de los elementos presentes en el agua subterránea y de sus concentraciones, estos han sido clasificados según los autores Freeze y Cherry (1979) ^[9] por su frecuencia de aparición y valor de concentración decreciente en función de los constituyentes mayoritarios o fundamentales, entre los cuales se encuentran los aniones HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- ; cationes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y NH_4^+ y finalmente, las especies CO_2 , O_2 , SiO_2 . Por otra parte, en entre los constituyentes minoritarios o secundarios, se encuentran los aniones F^- , S^{2-} , SH^- , Br^- , I^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , BO_3^- , los cationes Mn^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} y Zn^{2+} y elementos trazas como Al^{3+} , Ti^{4+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , entre otros.

En la tabla 1 se muestran las especies mayoritarias presentes en las aguas subterráneas con su respectiva procedencia y algunas características.

Tabla 1. Aniones y cationes mayoritarios presentes en aguas subterráneas.

Especie	Procedencia*	Algunas características**
Cloruro (Cl⁻)	Lavado de terrenos de origen marino, agua de lluvia y mezcla con agua marina en regiones costeras.	La concentración de Cl ⁻ en aguas subterráneas es muy variable, desde menos de 10 mg/L a más de 2.000 ó 3.000 mg/L. En salmueras naturales, próximas a la saturación de NaCl puede llegar a 200.000 mg/L y en agua de mar la concentración se encuentra alrededor de 20.000 mg/L.
Sulfato (SO₄²⁻)	Lavado de terrenos formados en condiciones de gran aridez o ambiente marino, oxidación de sulfuros de rocas ígneas, metamórficas o sedimentarias, concentración en el suelo de agua de lluvia.	En aguas dulces la concentración normal de SO ₄ ²⁻ puede variar entre 2 y 150 mg/L. En aguas salinas asociado al Ca ²⁺ , puede llegar a 5.000 mg/L asociado con Mg ²⁺ y Na ⁺ , en salmueras puede alcanzar hasta 200.000 mg/L.
Bicarbonato (HCO₃⁻) y Carbonato (CO₃²⁻)	Disolución de CO ₂ atmosférico o del suelo, hidrólisis de silicatos ayudados por el CO ₂ , disolución de calizas y dolomías.	En la mayoría de las aguas subterráneas naturales la especie carbonatada dominante es el ión bicarbonato, en estas aguas la concentración de HCO ₃ ⁻ suele variar entre 50 y 400 mg/L aunque puede alcanzar valores de hasta 800 mg/L.
Nitrato (NO₃⁻)	Descomposición de materia orgánica y contaminación urbana, industrial y ganadera, abonos agrícolas, procesos de nitrificación naturales (legumbres).	Su concentración en aguas subterráneas no contaminadas varía ampliamente aunque no suele sobrepasar los 10 mg/L.
Calcio (Ca²⁺)	Disolución de calizas, dolomitas, yesos y anhidrita. Ataque de feldspatos y otros silicatos cálcicos, disolución de cemento calcáreo de muchas rocas.	La concentración de Ca ²⁺ varía ampliamente en las aguas subterráneas. Concentraciones entre 10 y 250 mg/L, son frecuentes en aguas dulces mientras que en aguas de terrenos yesíferos pueden llegar a 600 mg/L y en salmueras de CaCl ₂ hasta 50.000 mg/L.
Potasio	Ataque de silicatos tales como micas, arcillas, etc. Localmente de la disolución de sales potásicas	En aguas subterráneas el contenido de K ⁺ no suele sobrepasar los 10 mg/L aunque en casos excepcionales pueden alcanzarse 100000 mg/L

(K⁺)	naturales como: silvita, carnalita, etc.	(salmueras). Cantidades de K ⁺ por encima de 10 mg/L pueden en ocasiones, ser indicio de contaminación por vertidos de aguas residuales.
Magnesio (Mg²⁺)	Disolución de dolomías y calizas dolomíticas, ataque de silicatos magnésicos y ferromagnésicos, mezcla con agua de mar, etc.	En aguas dulces naturales el contenido en ión Mg ²⁺ no suele sobrepasar 40 mg/L. En terrenos calcáreos pueden rebasarse a los 100 mg/L y en terrenos evaporíticos pueden alcanzarse valores de 1000 mg/L.
Sodio (Na⁺)	Ataque de feldespatos, feldespatoides y otros silicatos. Lavado de sedimentos de origen marino y cambio de bases con arcillas del mismo origen.	La concentración de Na ⁺ en aguas naturales es muy variable pudiendo alcanzar hasta 120000mg/L en zonas evaporíticas; sin embargo, raramente sobrepasa 100 ó 150 mg/L en aguas dulces normales.

*[16]

** [15]

II.3 Contaminación de las aguas subterráneas

El deterioro de la calidad química de las aguas subterráneas generado por la contaminación puede ser provocado directa o indirectamente por las actividades humanas, por procesos naturales o lo que es más frecuente, por la acción combinada de ambos factores. Las causas fundamentales de contaminación del agua subterránea pueden agruparse convencionalmente en tres grupos, en relación con el tipo de actividad humana que las produce; a saber: contaminación urbana y doméstica, contaminación agrícola y contaminación industrial. ^[15]

- a) Contaminación urbana y doméstica
- b) Contaminación agrícola
- c) Contaminación industrial

a) Contaminación urbana y doméstica:

Existen dos tipos fundamentales de residuos generados por estas actividades: los residuos sólidos y los residuos líquidos o aguas residuales urbanas, ambos constituyen la amenaza más directa para la calidad de las aguas subterráneas. Los residuos gaseosos tienen en principio una menor incidencia directa sobre las aguas subterráneas, a pesar de que en áreas urbanas contaminadas pueden condicionar notablemente la composición del agua de lluvia que constituye la fuente principal de recarga de la mayoría de los acuíferos. [15]

La contaminación del agua del acuífero puede traducirse en un aumento de mineralización de la misma, en elevación de su temperatura, aparición de color y olor desagradable, elevado contenido en NH_4^+ , así como en posible reducción de SO_4^{2-} , ausencia de NO_3^- , presencia de Fe^{2+} y elevadas concentraciones de CO_2 en función del pH. [15]

La contaminación por materia orgánica en acuíferos puede provocar la aparición de malos sabores y olores en el agua, como consecuencia de su degradación anaeróbica. Aunque muchos compuestos orgánicos son absorbidos por el suelo, en él se producen reacciones químicas que pueden transformar el nitrógeno orgánico en nitratos muy solubles, aumentando entonces el peligro de contaminación. [15]

b) Contaminación agrícola:

Probablemente la causa más generalizada e importante del deterioro de la calidad del agua subterránea como consecuencia de la acción humana, es la de las prácticas agrícolas. A diferencia de otros tipos de contaminación, la provocada por estas prácticas se caracteriza en casos como vertidos puntuales de granja, por ser de carácter difuso. [15]

Los contaminantes potenciales más significativos en este campo son los fertilizantes, los pesticidas e indirectamente las prácticas de riego, en su aspecto de reciclado. Otros tipos de contaminantes son los vertidos de residuos animales sobre el terreno, el almacenamiento de residuos de cosechas, entre otros. Los fertilizantes especialmente del tipo nitrogenado son los nutrientes más importantes desde el punto de vista de la contaminación de las aguas subterráneas, debido a la movilidad de los nitratos. Generalmente, se aplican en forma de estiércol o urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ o en forma inorgánica como sulfato amónico $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ y nitrato de amonio (NH_4NO_3) .^[15]

Otra de las posibles fuentes de especies químicas potencialmente contaminantes es el vertido de residuos animales. Los residuos líquidos y la materia orgánica resultante de las actividades ganaderas, son una fuente importante de nitrógeno y, consecuentemente de NO_3^- . Aunque estos residuos deberían ser tratados antes de su incorporación al terreno, bien sea por abono o riego, generalmente son vertidos sin tratamiento y a menudo en zonas inadecuadas, con lo que su potencialidad de contaminación aumenta considerablemente.^[15]

c) Contaminación industrial

Las principales fuentes de este tipo de contaminación están constituidas por los residuos de producción eliminados a través de la atmósfera, el terreno y las aguas superficiales o subterráneas, las pérdidas de sustancias contaminantes durante su almacenamiento o transporte y los accidentes en tanques, líneas de conducción, entre otros. Algunas industrias de bebidas y alimentación generan residuos líquidos con altas concentraciones de sólidos en suspensión, elevada alcalinidad y gran concentración de materia orgánica disuelta. Las industrias de fabricación de pesticidas e insecticidas producen alto contenido en materia orgánica como lo es el benceno, y los posibles residuos tóxicos generados. Por su parte las industrias de colorantes producen un alto nivel de sales de plomo, arsénico y titanio.^[15]

II.4 Clasificación de las aguas subterráneas

Las aguas subterráneas pueden ser clasificadas según su origen, su concentración de los sólidos disueltos totales (SDT) y su composición química.

a) Según su origen

Se pueden clasificar en aguas meteóricas, marinas, connatas o fósiles, metamórficas, magmáticas, volcánicas, juveniles y minerales. ^[17]

Las aguas meteóricas son aquellas que en tiempos recientes formaron parte del ciclo hidrológico. Su composición se encuentra determinada principalmente por el agua de infiltración y el material del acuífero. ^{[16][17]}

Por su parte, las aguas marinas son aguas de mar que han invadido en tiempos recientes las rocas o sedimentos no consolidados. Son similares en composición a la del mar, quizás con mayor dureza y composición isotópica semejante. ^{[16][17]}

Asimismo, las aguas connatas o fósiles son aquellas atrapadas en el terreno durante miles de años y que debido a la prolongada interacción agua-roca, presentan altos valores de salinidad; mientras que, las aguas congénitas son aquellas atrapadas en el momento de la formación de los sedimentos. Pueden ser expulsadas después de la consolidación de los sedimentos, y si la roca es porosa permanece en ella como agua congénita. Este tipo de agua no necesariamente corresponde a aguas fósiles ya que pueden corresponder a sedimentos muy recientes. ^[16]

Por otro lado, las aguas metamórficas son aquellas desprendidas de sedimentos en procesos de metamorfismo. Poseen altas concentraciones de CO_2 , HCO_3^- y B y suelen ser menos cloruradas que el agua de mar; mientras que, las aguas magmáticas y volcánicas se desprenden de eventos como emisiones de lava o gases volcánicos y suelen ser de tipo cloruradas sódicas; tienen concentraciones anormalmente elevadas de Li^+ , F^- , SiO_2 , B, S^{2-} , CO_2 y bajos en I^- , Br^- , Ca^{2+} y NO_3^- . ^[16]

A su vez, las aguas magmáticas y volcánicas se desprenden de las emisiones de lava y gases volcánicos; suelen tener concentraciones bastante elevadas de Li^+ , F^- , SiO_2 , B, S^{2-} , CO_2 , y bajo contenido en I^- , Br^- , Ca^{2+} y NO_3^- o NH_4^+ . [3]

Las aguas juveniles nunca han formado parte de la hidrósfera, en general proceden del interior de la tierra sin haber estado antes en superficie y su interés es limitado. Muchas aguas consideradas juveniles son meteóricas, por lo menos en su mayor parte, como lo demuestra su elevado contenido en tritio. [17]

Otro tipo de aguas que pueden ser descritas son las aguas minerales, las cuales son de composición química muy variada, pero que se caracterizan por poseer elementos químicos en solución en grandes concentraciones. Algunas están relacionadas con los fenómenos magmáticos profundos, por lo que muchas veces son termales y por esta razón tienen gran cantidad de sales solubles. [18]

Las aguas minerales son de origen marino en su mayor parte, pero su larga permanencia dentro de las rocas les confiere una composición diferente a la original. Al atravesar niveles arcillosos muy potentes pierden gran cantidad de sus sales, aunque conservan todavía una elevada concentración de ellas por lo que no tienen interés para el consumo humano. [18]

b) Según la concentración de sólidos disueltos totales (SDT)

De acuerdo a la concentración de sólidos disueltos totales (SDT) se estableció una clasificación de las aguas en dulces, salobres, saladas y salmueras, en mg/L, tal como se muestra en la tabla 2. [3]

Tabla 2. Tipos de agua. [3]

Clasificación del Agua	Concentración Sólidos Disueltos Totales (mg/L)
Dulce	<1000
Salobre	1000-10000
Salada	10000-100000
Salmuera	>100000

c) Según su composición química

En general suele clasificarse al agua por el anión o catión que sobrepasa el 50% de sus sumas respectivas. En caso de que ninguno supere el 50% se nombran los dos más abundantes; si conviene se puede añadir el nombre de algún ión menor de interés que esté en concentración elevada. Esta clasificación por iones dominantes se adapta perfectamente a su representación en las figuras de Stiff y los diagramas de Piper. ^[15]

Este tipo de representaciones son herramientas hidrogeoquímicas de interpretación, que permiten clasificar las aguas según su composición química.

II.5 Calidad de las aguas subterráneas

Cuando la composición y características del agua se consideran bajo el punto de vista de su uso o aplicación determinada nace el concepto de "calidad". Mientras la composición en un instante y lugar en particular es única, la calidad puede ser múltiple y no queda perfectamente definida hasta que el uso concreto a que se destine el agua no quede especificado. Se indica entonces de calidad para la bebida, para la agricultura, para cierto tipo de industria, entre otros. Sin embargo muy a menudo se equiparan los términos calidad natural y composición. ^[15]

Las aguas subterráneas tienen aplicaciones útiles en el abastecimiento urbano, industrial y agrícola. Se estima como la más conveniente para el uso humano y se prefiere al agua superficial porque es bacteriológicamente más sana, y de ser tratada, sería por lo general, más económico que en el caso de las aguas superficiales. No obstante, se debe señalar que las aguas superficiales suplen a las subterráneas por ser más fáciles de obtener, ya que están más al alcance y a la vista, además se utilizan en la producción de energía eléctrica, en actividades de recreo, entre otros. ^[3]

En el mismo orden de ideas, se puede señalar que existen muchas razones por las cuales se prefiere el agua subterránea a la superficial; a saber: el agua subterránea se encuentra mejor protegida frente a la contaminación que el agua

superficial; está exenta de organismos patógenos y es raro que tenga que ser tratada para el uso doméstico o industrial. Otra de las razones es que tiene una composición química y temperatura constante, no es fácil su contaminación radioquímica o biológica y es menor su evaporación ya que el terreno la protege de este proceso. [19]

Como es de esperarse, también existen desventajas para este tipo de agua, entre las cuales se puede citar que no en todas partes existe la presencia agua subterránea; en comparación con el agua superficial, en algunas regiones puede tener mayor concentración de sustancias disueltas; así mismo, su explotación puede ser muy costosa para usuarios particulares, entre otras. [19]

II.6 Fenómenos que definen y controlan la composición y calidad de las aguas subterráneas

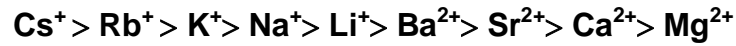
Una vez incorporados los constituyentes al agua subterránea, ésta adquiere una configuración composicional determinada que sin embargo, no se mantiene invariable durante el recorrido del agua. El grado de modificación de la composición depende del tipo e intensidad de los procesos a los que el agua esté sometida, de la posible simultaneidad de los mismos, y más frecuentemente, del orden de actuación de aquéllos en el espacio y en el tiempo. [15]

Entre los fenómenos modificadores más frecuentes se encuentran el intercambio iónico, reducción de sulfatos, oxido-reducción y las mezclas. Seguidamente se detallan a continuación cada uno de los procesos citados.

a) Intercambio iónico

El proceso de intercambio iónico ocurre cuando son intercambiados iones sorbidos sobre la superficie de sustancias solidas por los existentes en el agua; particularmente está íntimamente relacionado con procesos de adsorción en arcillas, ciertos óxidos y sustancias orgánicas. La capacidad de cambio de una sustancia se expresa en miliequivalentes (meq) de iones intercambiados por cada 100 g de sustancia seca. [15]

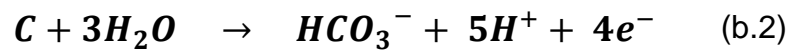
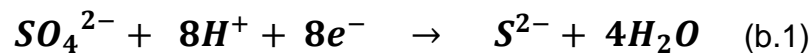
Cuando se trata de cationes con la misma valencia existe un orden de preferencia en la adsorción, el cual se muestra a continuación:



b) Reducción de sulfatos

La reducción de sulfatos se realiza en ambiente reductor con abundante materia orgánica, consiste en el paso del ión sulfato SO_4^{2-} a un estado inferior de oxidación, en general puede ser S^{2-} y a veces $S_2O_3^{2-}$. Se realiza a través de ciertas bacterias que viven en el terreno, incluso a grandes profundidades que actúan como catalizadores químicos de una serie de reacciones que en su ausencia no se producen naturalmente con suficiente rapidez. ^[16]

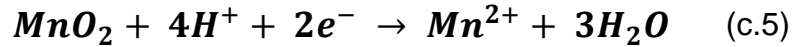
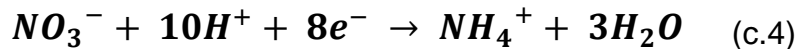
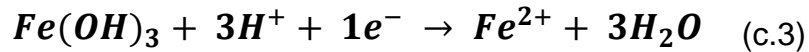
Las ecuaciones b.1 y b.2 describen el proceso de reducción de sulfatos en medio ácido.



c) Oxido-Reducción

Los fenómenos de óxido-reducción pueden modificar la composición del agua ya sea poniendo en solución o precipitando iones que pueden presentarse en varios estados de valencia. Los fenómenos redox son especialmente importantes en relación con la solubilización del hierro y también del manganeso, el cual se comporta de forma similar aunque es mucho menos abundante; se puede disolver en medios reductores y precipita con mucha facilidad cuando el medio es oxidante. ^[16]

El proceso de óxido-reducción puede ser descrito a través de las ecuaciones c.3, c.4 y c.5.



d) Mezclas

Una situación frecuente en la dinámica de las aguas subterráneas, es la de mezcla de aguas con diferente contenido iónico. El efecto de ión común puede conducir entonces a la precipitación de sales como el $CaCO_3$, si se mezcla un agua con concentración en CO_3^{2-} y Ca^{2+} con otra que haya disuelto yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) de forma saturada. ^[16]

II.7 Factores que controlan la composición química de las aguas

Entre los factores que controlan la composición química de las aguas subterráneas se encuentran el clima, la litología, la topografía y los factores antrópicos, los cuales son descritos a continuación:

a) Clima

Los procesos de erosión de las rocas están fuertemente influenciados por la temperatura, cantidad y distribución de precipitación. La influencia del clima en la calidad del agua va más allá de estos efectos directos, en ese sentido, algunos de los principales constituyentes iónicos del origen del agua natural, están influenciados con más fuerza que otros por los efectos climáticos, tal es el caso del ión HCO_3^- el cual tiende a predominar en aguas ubicadas en zonas donde la vegetación crece abundantemente. ^[20]

Un clima árido trae como consecuencia que la concentración por evaporación de algunas especies químicas en los suelos como producto de la meteorización de las rocas pueda dar lugar una alta concentración de sólidos disueltos en el agua. Por otro lado, los climas caracterizados por ser húmedos y secos en las distintas

estaciones del año pueden favorecer las reacciones que producen cantidades considerables de materia inorgánica soluble en algunas épocas con respecto a otras temporadas. La influencia del clima en la calidad del agua, puede ser visualizada no sólo en cantidades y tipos de iones de soluto, sino también en el régimen anual de la fluctuación de la calidad del agua. ^[20]

En climas muy fríos el efecto en la composición del agua inhibe las reacciones de meteorización, la mayor parte de la precipitación en las regiones frías generalmente están presentes en forma de nieve, por lo que el agua se encuentra en estado sólido en una fracción importante del tiempo. ^[20]

b) Litología

Las aguas subterráneas al evolucionar a través de una determinada formación geológica, adquieren las especies solubles como producto de la disolución tanto de los minerales presentes en los suelos como de las rocas circundantes al acuífero. Esto ocurre a través de una serie de procesos asociados a la interacción agua-medio poroso que incluyen reacciones de hidrólisis y disolución de minerales. ^[21]

c) Topografía

Este tipo de factor, en cierto modo, condiciona directamente tanto la escorrentía superficial como subterránea, así como la distribución de las áreas recarga y descarga de los acuíferos. Esto además condiciona los sistemas de flujos subterráneos locales y regionales, con líneas de corrientes que rezagan notablemente unas de otras, en cuanto a recorrido y profundidad. ^[16]

d) Factores antrópicos

La actividad humana puede afectar la composición química del agua que se recarga a los acuíferos, modificando la temperatura e introduciendo solutos que pueden producir la degradación de las características naturales de las aguas subterráneas y de los terrenos. ^[9]

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. [22]

II.8 Parámetros que se determinan en el estudio de calidad de agua

El agua subterránea natural, como consecuencia de su composición química y de acciones naturales externas, presenta una serie de propiedades o características fisicoquímicas; a saber: color, turbidez, sabor, temperatura, conductividad eléctrica y dureza. Estas propiedades varían en el espacio y en el tiempo. [15]

a) Temperatura

La temperatura es un parámetro que afecta notablemente a la solubilidad de diferentes sales en el sentido de una mayor solubilidad con el aumento de temperatura. Sin embargo minerales como la calcita y la dolomita, presentan mayor solubilidad a menor temperatura, lo que puede tener repercusiones en el comportamiento de las especies químicas disueltas en el agua subterránea, por la influencia del gradiente geotérmico en acuíferos en el que se producen flujos de largo recorrido a grandes profundidades. [15]

A efectos prácticos, puede considerarse que en los acuíferos existe una zona neutra, de temperatura constante, por encima de la cual la influencia térmica más significativa es la de las variaciones diarias o estacionales de la temperatura ambiente. Por debajo de esta zona el factor preponderante es el gradiente geotérmico o variación de la temperatura con la profundidad que en áreas continentales, se considera normal cuando esta varía a una razón de 3 °C/100 m. [15]

En cualquier caso, la temperatura de las aguas subterráneas es muy poco variable. Sin embargo, éste es un parámetro importante en lo que se refiere al comportamiento de las especies químicas disueltas en el agua subterránea, en particular cuando entre áreas diferentes del acuífero existen notables diferencias

de temperatura que pueden influir en la solubilidad de determinadas sustancias, como por ejemplo CaCO_3 .^[15]

b) pH

Este parámetro desempeña un papel importante en procesos de solubilización de diversas sustancias a través de su influencia sobre las condiciones de hidrólisis, procesos redox y fenómenos de adsorción. La disolución de carbonatos y la hidrólisis de silicatos y de aluminosilicatos, así como la formación de iones complejos que puede traducirse en marcadas variaciones de solubilidad, están controladas por el intervalo de pH en que estos procesos se desarrollan.^[15]

Por lo general el pH de las aguas naturales se mantiene entre 6,5 y 8, aunque excepcionalmente puede variar entre 3 y 11. Este parámetro juega un papel importante en muchos procesos químicos y biológicos de las aguas subterráneas naturales, por ejemplo en el equilibrio carbonatado, procesos redox, entre otros. Es fácilmente alterable por lo que su determinación debe hacerse en el momento de la toma de muestra.^[15]

c) Conductividad eléctrica

Como consecuencia de su contenido iónico, el agua se hace conductora de la electricidad. A medida que la concentración iónica aumenta, aumenta también hasta cierto límite la conductividad (C) o capacidad de un agua para conducir la corriente eléctrica. La unidad de medida de conductividad es el $\mu\text{S}/\text{cm}$ (microsiemens/cm) o $\mu\text{mho}/\text{cm}$ (micromho/cm), ambas son equivalentes.^[15]

Los valores de conductividad de las aguas subterráneas naturales varían considerablemente; valores normales en aguas dulces oscilan entre 100 y 2.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, en salmueras pueden alcanzarse valores de 100.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.^[15]

II.9 Herramientas hidrogeoquímicas de interpretación

En la literatura se reportan una serie de herramientas convencionales que por décadas han sido utilizadas en estudios de aguas subterráneas, entre estas se encuentran el diagrama de Piper, las figuras de Stiff, diagramas de Collins, diagramas bidimensionales de dispersión y diagramas de frecuencias, entre otros.

En los diagramas triangulares de Piper (1944), cada uno de los vértices de un triángulo equilátero representa el 100% de la concentración en meq/L de un determinado elemento y el 0% del elemento situado en el vértice siguiente según el sentido de las agujas del reloj. Los valores del % de la concentración de cada elemento se representan trazando desde el punto del lado del triángulo que representa el % a representar, una recta paralela al lado opuesto al vértice correspondiente al 100% del elemento que se considera. Sólo es posible representar tres iones en cada triángulo, bien sea, tres aniones o tres cationes de cada análisis, pero se pueden representar muchos análisis en el mismo gráfico. [23]

En la figura 4 se presenta un diagrama de Piper típico donde se representan las especies ubicadas en los triángulos equiláteros y el romboedro central, el cual permite identificar el o los tipos de aguas presentes en una región en particular. [23]

En general, en el triángulo inferior derecho se representan los aniones, seguidamente en el inferior izquierdos se representan los cationes. Ambos están relacionados con un romboedro central en el que queda definido un tercer punto que representa a aniones y cationes del mismo análisis y con ello el tipo de agua que lo caracteriza. [23]

En este tipo de diagramas, los puntos que quedan agrupados definen familias de aguas de características químicas semejantes en cuanto al contenido iónico como se muestra en la figura 5. [23]

En este sentido, la figura 5 describe la clasificación que se les atribuye a los campos dominados por dichas especies químicas, permitiendo que puedan ser agrupadas como: [23]

- A:** Bicarbonatada magnésica.
- B:** Clorurada cálcico-magnésica.
- C:** Clorurada cálcica.
- D:** Bicarbonatada magnésico-cálcica.
- E:** Bicarbonatada cálcico-magnésica.

Otro tipo de representación que permite clasificar las aguas según su composición química e inclusive proponer un origen son las figuras de Stiff, consiste en tomar sobre semirrectas paralelas, segmentos proporcionales a la concentración de cada ión (meq/L) y unir los extremos para formar un polígono. Aunque la disposición de los iones en cada semirrecta es opcional, suele utilizarse la que se presenta en la figura 6. Esta disposición permite apreciar rápidamente, los valores de las relaciones iónicas con respecto a la unidad y la variación de la relaciones entre cationes o entre aniones. La forma de cada polígono orienta sobre el tipo de agua y su tamaño, además permite obtener una idea relativa del contenido iónico total del agua e indirectamente de la conductividad. [15]

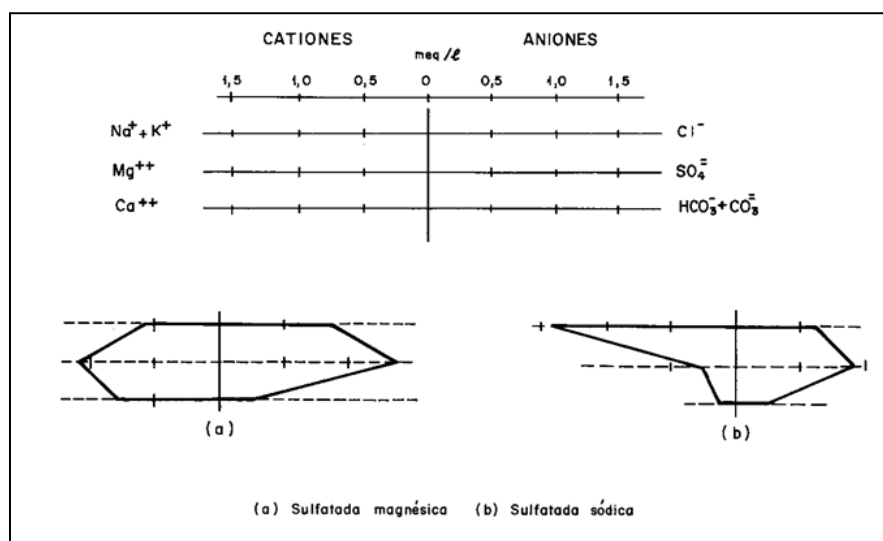


Figura 6. Figuras de Stiff. [15]

Por su parte, las relaciones interiónicas entre especies mayoritarias, minoritarias y/o traza han sido de particular ayuda en muchos estudios realizados en aguas subterráneas, esto debido a que pueden ser usados para indicar los probables procesos involucrados durante la interacción agua-roca, así como identificar procesos como disolución, precipitación y/o intercambio iónico. [24] En ese sentido, seguidamente son desarrolladas algunas de las relaciones iónicas reportadas por Custodio y Llamas (1975).

Relación Mg^{2+}/Ca^{2+}

Esta relación se encuentra entre 0,3 y 1,5 en las aguas continentales. Los valores próximos a 1 indican la posible influencia de formaciones dolomíticas, o con serpentina; mientras que valores superiores a 1, suelen estar en general relacionados con terrenos ricos en silicatos magnésicos como los gabros y basaltos. [16]

Relación K^+/Na^+

En aguas dulces, esta relación puede variar entre 0,001 y 1, aunque puede hacerlo entre 0,004 y 0,3; mientras que, para el aguamarina varía entre 0,02 y 0,025. Además, debido a la fijación preferente de K^+ en el suelo, esta relación es menor en el agua que en la roca origen, y tanto menor sea, mayor será la concentración de sales en el agua. [16]

Relación Cl^-/HCO_3^-

Dado que la concentración de HCO_3^- es un valor relativamente constante en las aguas subterráneas, la relación Cl^-/HCO_3^- es de interés para seguir el proceso de concentración de sales en el sentido del flujo subterráneo. Esta relación es especialmente útil en la caracterización de la intrusión marina ya que en aguas

continentales tiene normalmente un valor entre 0,1 y 5; mientras que en el agua del mar, varía entre 20 y 50. [16]

Relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$

En aguas algo salinas, la concentración del ión SO_4^{2-} tiende a hacerse constante por lo que la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ tiene un interés similar al de la relación $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$. No obstante, ésta pierde utilidad cuando se produce reducción de SO_4^{2-} , aunque podría servir para caracterizarla. En agua de mar, esta relación puede variar entre 1,2 y 1,3. [16]

II.10 Calidad de agua en Venezuela

De acuerdo al Decreto N° 883 publicado en Gaceta Oficial N° 5021 (1995) establecido por la Comisión Nacional de Normas Técnicas para la Conservación y Mejoramiento del Ambiente (C.N.T.C.D.M.A.) el cual contiene las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos, la calidad de un cuerpo de agua está gobernada por sus características físicas, químicas y biológicas, que determinan su composición y utilidad al hombre y demás seres vivos. Los intervalos de concentración de algunos de los parámetros físicos y químicos que definen la calidad de las aguas y los criterios para su uso, son presentados en la tabla 3. [25]

El Decreto Presidencial 1508 (Gaceta Oficial, 2005), en el artículo 10, clasifica las aguas de acuerdo al uso como excelente, muy buena, buena y aceptable. En la tabla 4 se presenta la clasificación de los cuerpos de agua en función de su uso. [25]

Tabla 3. Límite o intervalo de algunos parámetros que determinan la calidad de las aguas, según Gaceta Oficial N°5021, Decreto N°883 publicada en el año 1995. ^[25]

Parámetro	Límite o rango máximo de acuerdo al tipo de agua			
	Clase 1 Excelente	Clase 2 Muy buena	Clase 3 Buena	Clase 4 Aceptable
Calcio (mg/L)	200	200	200	----
Carbonatos (mg/L)	----	5	5	----
Bicarbonatos (mg/L)	----	370	370	----
Cloruros (mg/L)	300	250	250	----
Conductividad (µS/cm)	----	2000	----	----
Hierro (mg/L)	1	1	5	5
Magnesio (mg/L)	70	70	70	----
Nitratos + nitritos (mg/L)	10	10	----	----
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	3,8-10,5
Potasio (mg/L)	----	20	20	----
Sodio (mg/L)	140	140	----	----
Solidos disueltos totales	1300	1300	1300	----
Sulfatos (mg/L)	340	340	340	----

Tabla 4. Clasificación de los cuerpos de agua de acuerdo a su uso asociado. ^[25]

Tipo de agua	Usos asociados
Excelente o clase 1	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.
Muy buena o clase 2	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.
Buena o clase 3	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
Aceptable o clase 4	Armonía paisajística; comercio y navegación; industrial.

II.11 Aplicabilidad de la estadística

Varios métodos han sido utilizados en la literatura para evaluar la calidad de las aguas subterráneas. La mayoría de los métodos son enfoques determinados para la toma de decisiones de los parámetros de calidad del agua, sin tener en cuenta algunas incertidumbres que se presentan en muchas fases a lo largo del procedimiento para la evaluación. [26]

Entre los métodos existentes se encuentran aquellos donde es utilizada la estadística como herramienta para interpretar los resultados; entre estos se pueden señalar el análisis grupal, análisis cluster y la teoría de conjuntos difusos (Fuzzy Set). En ese sentido, por ser el método estadístico a utilizar en este trabajo de investigación, seguidamente se hará una breve reseña de dicho método. El cual ha sido establecido para el estudio de los problemas ambientales que afectan las aguas subterráneas. El objetivo de este método es disminuir la ambigüedad e imprecisión en los criterios empleados como herramientas de evaluación de la calidad de las aguas. Con este método se clasifica la calidad del agua subterránea en deseable, aceptable y no deseable para fines potables y de riego. [26]

La herramienta de pertenencia difusa (Fuzzy Set) reclasifica o transforma los datos de entrada en una escala de 0 a 1 de modo tal que pertenezcan a un dominio llamado X y poder ser miembro de un conjunto A dentro del dominio especificado. A su vez, el extremo del dominio se denota como valor 0 y se asigna a esos lugares que no son un miembro del conjunto especificado; asimismo la denotación 1 se asigna a aquellos valores que son definitivamente un miembro del conjunto A y finalmente, toda la gama de posibilidades se encuentra dentro del intervalo $[0,1]$, a los cuales se asigna una clasificación determinada. En el caso de análisis de calidad de aguas el intervalo $[0,1]$ toma en cuenta toda las posibilidades de valores de concentración normalizadas para luego ser representada en la plataforma de ArcGIS 10.2. [26]

La función de pertenencia de un conjunto A , definido sobre un dominio X toma la siguiente forma: [26]

$$m_A: X \rightarrow [0, 1]$$

El conjunto A se define en términos de su función en:

$$A = \{(m_A(X)), x \in X, m_A(X) \in [0, 1]\} \text{ ó } \mu_A \begin{cases} = 1 & x \text{ es un miembro completo de A} \\ \in (0,1) & x \text{ es un miembro parcial de A} \\ = 0 & x \text{ no es un miembro completo de A} \end{cases}$$

El número de miembros de la función μ_A puede normalizarse para asegurar que μ_A toma el valor 1 en algún lugar de X, dividiendo por el máximo valor de μ_A . El uso de números difusos y agregación de conjuntos difusos se proponen como una técnica adecuada para la manipulación de las incertidumbres en la toma de decisiones sobre los criterios de la calidad del medio ambiente. [26]

Los resultados obtenidos pueden posteriormente ser utilizados en la construcción de mapas de funciones de pertenencia, empleando para ello el programa ArcGIS 10.2. Para todos los parámetros en la base del límite de la calidad del agua potable y de riego, estos mapas muestran los tres parámetros definidos como agua deseable, aceptable, e indeseable.

La figura 7 representa un ejemplo de la herramienta estadística Fuzzy Set donde se clasifica la edad de una persona en edad joven, edad media y edad madura. Considerando el caso cuando la edad de una persona es igual a 30 años la línea perpendicular trazada del punto (30, 0) cruza las tres funciones de pertenencia en los siguientes puntos: [27]

1. **Intervalo (30, 0):** punto de intersección del gráfico “30 años” o línea perpendicular y gráfico “edad madura” o línea roja
2. **Intervalo (30, 0,29):** punto de intersección del gráfico “30 años” y gráfico “edad media” o línea azul

3. **Intervalo (30, 0,027):** punto de intersección del gráfico “30 años” y gráfico “edad joven” o línea verde.

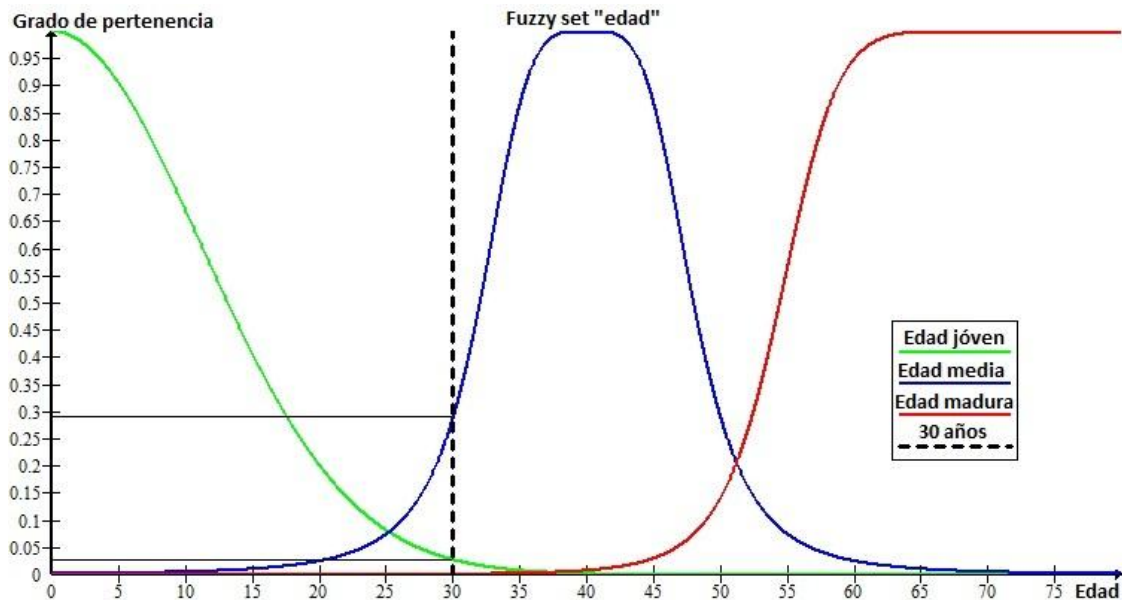


Figura 7. Gráfica representativa del método estadístico Fuzzy Set aplicado a la edad de una persona. [27]

Basándose en los intervalos obtenidos para estos tres puntos se puede deducir que una persona de 30 años no se encuentra en la clasificación de edad madura, por lo que esta clasificación se encuentra entre los intervalos edad media con un grado de pertenencia de 0,29 y edad joven con un grado de pertenencia de 0,027 .

Por su parte, el análisis grupal es una herramienta que evalúa la efectividad de la división en grupos. La efectividad del agrupamiento se mide usando el Calinski-Harabasz pseudo F-statistic, el cual es una relación que refleja similitudes y diferencias entre grupos y es expresado como: [26]

$$\frac{\left(\frac{R^2}{n_c - 1}\right)}{\left(\frac{1 - R^2}{n - n_c}\right)}$$

Donde:

$$R^2 = \frac{SST - SSE}{SST}$$

$$SST = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_j} \sum_{k=1}^{n_v} (V_{ij}^k - \bar{V}^k)^2$$

$$SSE = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_j} \sum_{k=1}^{n_v} (V_{ij}^k - \bar{V}_t^k)^2$$

n el número de características

n_i el número de características en el grupo i

n_c el número de clases (grupos)

n_v el número de variables usadas para agrupar características

V^k_{ij} el valor de la variable kth de la característica jth en el grupo ith

\bar{V}^k el valor medio de la variable kth

\bar{V}_t^k el valor medio de la variable kth dentro del grupo i

SST Diferencia entre grupos

SSE Similitud entre grupos

Otro tipo de método estadístico usado para el análisis de calidad de aguas subterráneas es el análisis cluster, esta herramienta se emplea para agrupar sitios de monitoreo en clases de tipo cluster, sobre la base de las similitudes entre los miembros de una misma clase y las disimilitudes entre los diferentes grupos. Los resultados de este tipo de análisis ayudan en la interpretación de los datos e indican patrones de comportamiento. En este agrupamiento jerárquico en modo Q, los cluster se forman secuencialmente iniciando con los pares de objetos más similares para luego formar cluster más grandes paso a paso. [26]

En la figura 8 se muestra el dendograma de un análisis cluster realizado a muestras de aguas subterráneas en la mina de ciudad Ulsan, Korea. Los datos

hidroquímicos se clasificaron en tres grupos por análisis en modo Q. Asimismo, para el grupo 1 que ocupa el 35% de las muestras de aguas subterráneas se obtuvo que las mismas presentaban concentración elevada de SO_4^{2-} característico de contaminación minera, el grupo 2 que representa el 40% de las muestras de agua revela que existe mayor contenido de HCO_3^- con respecto al SO_4^{2-} , por lo que se infiere a vertidos de fertilizantes y disolución de minerales; a su vez, el grupo 3 que corresponde al resto de las muestras, de agua subterránea revela que las especies que se encuentran en mayor concentración son SO_4^{2-} y HCO_3^- ; mientras que el Cl^- se presenta en baja concentración de Cl^- lo que le permitió inferir a los autores que existe interacción de tipo agua-roca. [26]

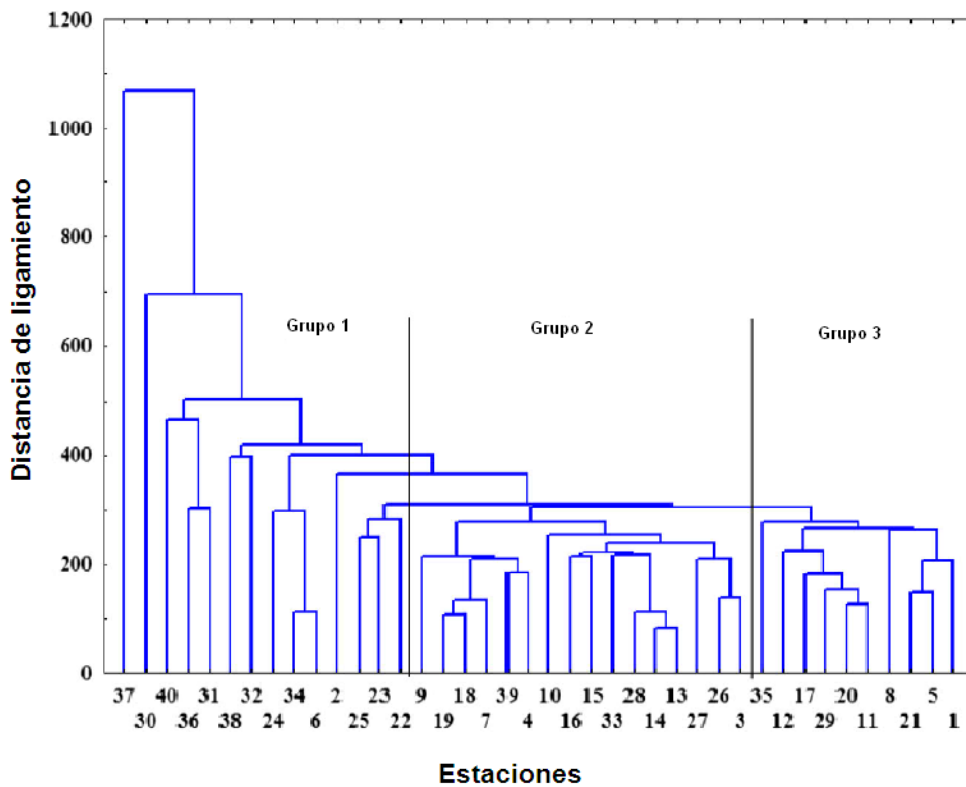


Figura 8. Dendrograma de análisis cluster en modo Q de los datos hidroquímicos para las muestras de agua subterránea de la mina de ciudad Ulsan, Korea. [26]

II.12 Índices de calidad para riego

La calidad del agua para uso agrícola es definida por diversos indicadores, entre los que se tiene la concentración total de sales solubles y por los iones específicos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ como cationes, así como por los aniones CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} , y otros de menor proporción, como el B^{3+} , I^- y NO_3^- . [28] Estos elementos cuyo origen está asociado a la disolución o meteorización de las rocas y suelos, y son transportados mediante corrientes, tanto superficiales como subterráneas, y depositados en el suelo de forma natural o mediante el riego. [29]

Todas las aguas de irrigación contienen sales disueltas en cantidades variables; en ese sentido la calidad del agua está determinada por la presencia de algunos constituyentes de importancia para en el ambiente y la concentración total de ellos. Al encontrarse en solución, las sales están separadas en aniones y cationes que se toman en cuenta para la clasificación de la calidad del agua; a lo largo del tiempo se han desarrollado diversos sistemas de clasificación del agua para riego [30]

Las características más importantes que determinan la calidad del agua para riego son la concentración total de sales solubles, concentración relativa del Na^+ con respecto a otros cationes, concentración de B u otros elementos que puedan ser tóxicos como el Na^+ y Cl^- , así como la concentración de HCO_3^- con relación a la de Ca^{2+} y Mg^{2+} . [31]

La calidad química del agua de riego se determina por indicadores como el pH, conductividad eléctrica, relación de adsorción de sodio (RAS), carbonato de sodio residual (CSR), porcentaje de sodio posible (PSDP), así como la salinidad potencia e índice de permeabilidad. [32]

II.12.a Relación de adsorción de sodio (RAS)

Uno de los iones que favorece la degradación del suelo es el Na^+ que sustituye al Ca^{2+} en suelos de zonas áridas, situación que da lugar a una dispersión de los

agregados y una pérdida de la estructura, por lo que el suelo pierde rápidamente su permeabilidad. Cuando el agua de riego presenta una elevada proporción de Ca^{2+} , sobre la que ofrece Ca^{2+} más Mg^{2+} , el problema de degradación del suelo puede originarse.

Cuando el Na^+ se encuentra presente en alta concentración en el agua de riego, el Ca^{2+} y el Mg^{2+} precipitan en solución dentro del suelo por la acción de carbonatos y bicarbonatos, entonces el Na^+ se acumula y substituye el Ca^{2+} y Mg^{2+} en el intercambio de cationes dando lugar a un desequilibrio eléctrico de las partículas coloidales del suelo debido al predominio de cargas negativas, las partículas se repelen, el suelo se deflocula y pierde estructura, con lo que existe menos entrada de oxígeno al suelo, disminuye la permeabilidad, se fomenta la compactación y en consecuencia se afecta el desarrollo normal de los cultivos. [33]

La relación de absorción de sodio (RAS), expresa la actividad relativa del ión sodio contenido en las aguas o en los extractos del suelo. Esta relación se refiere a la velocidad de adsorción de sodio en relación a los iones calcio y magnesio y se representa mediante la siguiente ecuación empírica: [34]

$$RAS = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}}$$

Donde:

Na^+ = contenido del ión sodio en el agua de riego, meq/L;

Ca^{2+} = contenido del ión calcio en el agua de riego, meq/L;

Mg^{2+} = contenido del ión magnesio en el agua de riego, meq/L.

Después de un riego, la cantidad de Ca^{2+} puede variar debido a la disolución o precipitación de este elemento contenido en el agua del suelo, estableciéndose un nuevo equilibrio [47]. La ecuación del RAS no tiene en cuenta estos cambios y

puede dar resultados algo erróneos. Para evitar estos inconvenientes Ayers y Westcot (1987) proponen una alternativa que ajusta la concentración del Ca^{2+} en el agua al valor de equilibrio esperado después del riego, incluye, además, los efectos del CO_2 , del HCO_3^- y de la salinidad, sobre el Ca^{2+} contenido inicialmente en el agua de riego y que no forma parte del agua del suelo. Este procedimiento se denomina Relación de Adsorción de Sodio Corregida (RAS^0) y supone la existencia de una fuente de Ca^{2+} en el suelo como la caliza u otros minerales como los silicatos y la inexistencia de precipitación del magnesio.

El RAS corregido puede utilizarse para prever mejor los problemas de infiltración causados por concentraciones relativamente altas de sodio, o bajas de calcio, en las aguas de riego. [35]

El RAS corregido se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{RAS}^0 = \frac{\text{Na}^+}{\sqrt{\frac{(\text{Ca}^{2+})^0 + \text{Mg}^{2+}}{2}}}$$

Donde:

$(\text{Ca}^{2+})^0$ = contenido corregido del ión calcio en el agua de riego, meq/L.

El valor de $(\text{Ca}^{2+})^0$ es el contenido del ión Ca^{2+} en el agua de riego, corregido por la salinidad del agua (conductividad), por el contenido de HCO_3^- en relación a su propio contenido de Ca^{2+} ($\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$) y por la presión parcial del CO_2 ejercida en los primeros milímetros de suelo ($P= 0.0007$ atm). Los valores de $(\text{Ca}^{2+})^0$ calculados en tablas representan la concentración final del Ca^{2+} que permanecería en disolución en el suelo, como resultado de aplicar un agua de determinada salinidad y contenido relativo de HCO_3^- en relación al calcio ($\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$) [35].

III. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

III.1 Ubicación Geográfica

En el presente trabajo de investigación se estudiarán las aguas subterráneas provenientes de 76 pozos históricos ubicados en la cuenca del río Palmar, en el estado Zulia. Los datos de 24 muestras de aguas subterráneas captadas en el año 1973 fueron suministrados por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH), en conjunto con Hidrolago. Asimismo, Montero (2006) realizó la captación de 52 muestras de aguas subterráneas presentes en la zona de estudio, estos datos históricos fueron tomados en cuenta para la realización de este trabajo de investigación

El área de estudio se encuentra ubicada al noroeste de la República Bolivariana de Venezuela, específicamente en el estado Zulia; localizada entre las coordenadas geográficas $72^{\circ} 22'00''$ y $71^{\circ} 44'10''$ de latitud Norte y $10^{\circ} 18'45''$ y $10^{\circ} 43'15''$ de longitud Oeste próximo a la República de Colombia, con una superficie aproximada de $2785,6 \text{ km}^2$, abarcando parte de los municipios Jesús Enrique Losada, Rosario de Perijá, y La Cañada de Urdaneta. [36] En la figura 9 se muestra la ubicación geográfica de la cuenca río Palmar, estado Zulia.

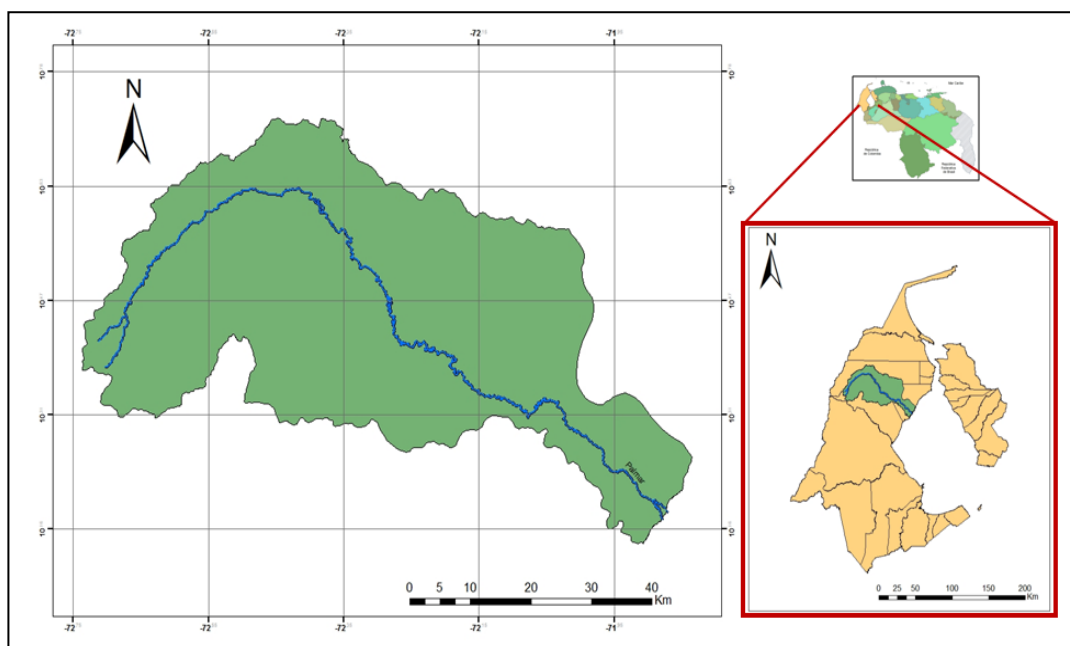


Figura 9. Ubicación geográfica cuenca río Palmar, estado Zulia.

Seguidamente, en la figura 10 se muestra el inventario de los pozos existentes en la región occidental de la cuenca del Lago de Maracaibo, de los cuales se seleccionaron 76 puntos que gráficamente están ubicados en la cuenca del río Palmar y cuyos datos químicos se utilizaron para determinar la calidad de dichas aguas subterráneas.

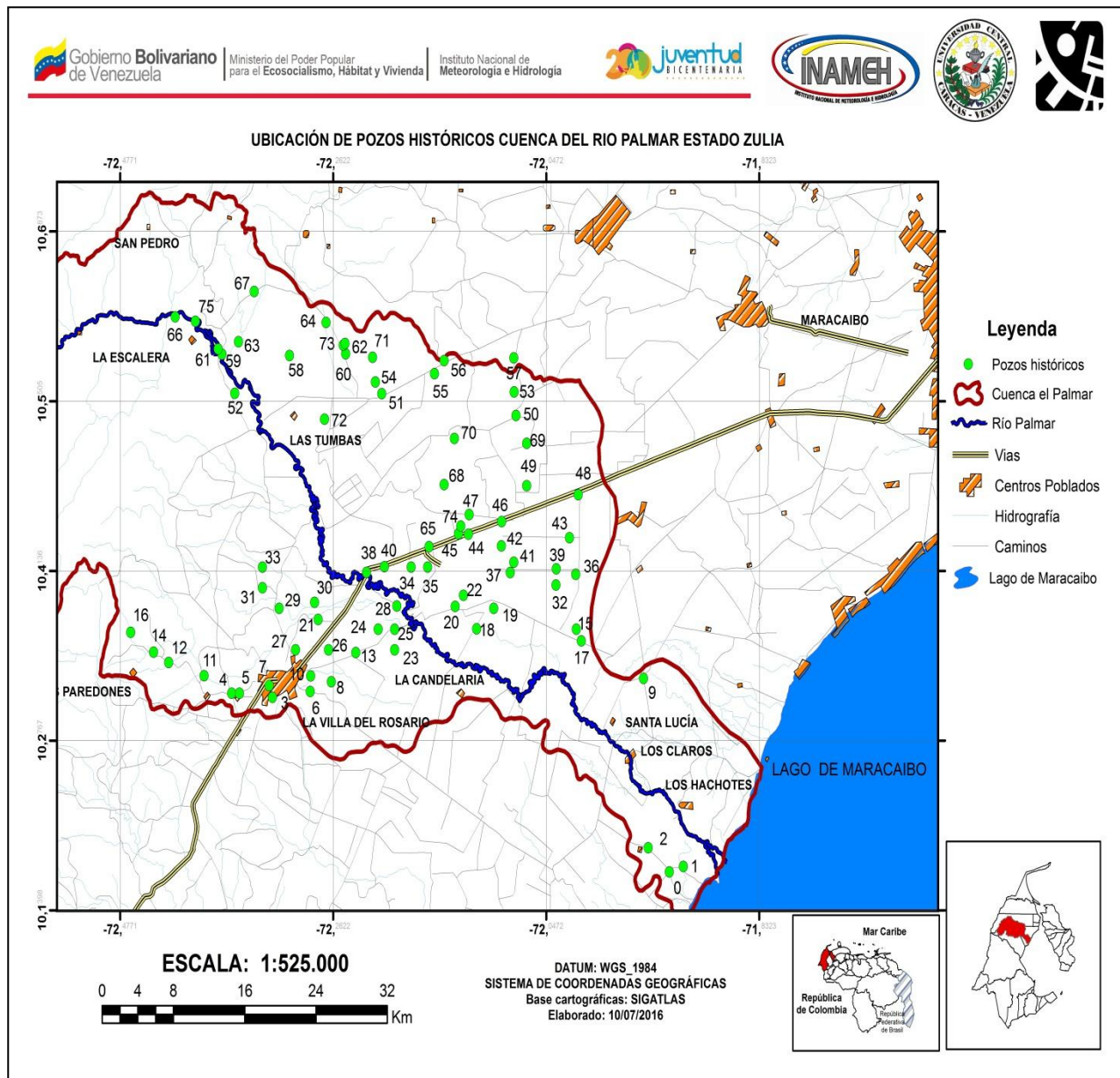


Figura 10. Ubicación de pozos históricos y muestreo en la cuenca del río Palmar, estado Zulia.

III.2 Clima

Se caracteriza principalmente por un clima tropical, diferenciado por dos marcadas estaciones de lluvia y sequía, con una temperatura que varía en promedio 5°C anualmente. ^[36]

De acuerdo con el sistema de clasificación climática de Thornthwaite, en el área de emplazamiento de este a oeste de la cuenca corresponden los tipos climáticos, subhúmedo seco en los alrededores de la costa occidental del Lago de Maracaibo a subhúmedo húmedo en la Sierra de Perijá. Las variaciones de precipitación se incrementan de este a oeste y de norte a sur, desde los márgenes del Lago de Maracaibo, alcanzando valores de 600 mm anuales hasta valores de 1.800 mm en la cercanía de la Sierra de Perijá, donde prevalecen lluvias de carácter orográfico. Este tipo de variación en las precipitaciones permite diferenciar dos fajas climáticas que condicionan las aptitudes para el uso agrícola, siendo la más húmeda la situada en la Sierra de Perijá hasta el piedemonte de dicha sierra; a su vez, las temperaturas oscilan en promedio entre 26°C y 28°C y la evaporación alcanza valores mayores a 1.900 mm promedio anual. ^[36]

III.3 Hidrografía

Los parámetros climáticos mencionados anteriormente hacen figura en el comportamiento de la red hidrográfica. Los ríos que conforman el sector, nacen en la Sierra de Perijá y desembocan en el Lago de Maracaibo. Entre estos ríos se destacan El Palmar, San Juan, Apón, Cogollo, Lajas, Motilones, Santa Ana y Laja. El cauce de los ríos usualmente es irregular, al igual que las quebradas que fluyen principalmente en época de lluvia. En el límite con el Municipio Jesús Enrique Losada, está emplazado el embalse El Diluvio, específicamente en la confluencia de los ríos El Palmar y Lajas, ubicado hacia la zona norte. En épocas de verano los ríos se mantienen secos, lo que conduce a un déficit para el suministro de agua de la población. ^[36]

El río principal del área de estudio, llamado río Palmar nace a 2000 m.s.n.m. en Sierra de Lajas. Tiene una longitud desde la cabecera hasta la estación hidrométrica El Diluvio, de 60 km. Inicialmente el río drena en dirección noreste, luego continúa su curso en dirección sur-este hasta desembocar en el Lago de Maracaibo. Presenta un volumen anual de 435 millones de m³ y un gasto medio de 14 m³/s. [36]

III.4 Suelos

Los suelos reposan sobre materiales aluviales de origen lacustrino, con buen drenaje y en parte excesivo. Los horizontes superiores son de textura medias constituidas por sedimentos arenosos de granulometría fina; tienen baja fertilidad, por lo que son poco propicios para la explotación agropecuaria. Los suelos profundos son de textura media, con incremento de arcilla y textura más arenosa en los estratos superficiales. El paisaje representado por lomas y planicies aluviales posee suelos profundos, de textura media con incremento de arcilla en el perfil, encontrándose textura más arenosa en los estratos superficiales, son predominantemente bien drenadas. [36]

III.5 Vegetación

En cuanto a la vegetación, existen áreas cubiertas por bosques altos, otras áreas achaparradas consideradas como pastizales naturales herbáceos, no atendidos siendo intensamente intervenida en su vegetación natural y con uso predominantemente pecuario, excepto pequeñas áreas que están siendo utilizadas en huertos frutales. [36]

En el área correspondiente a la Sierra de Perijá, la vegetación del área de estudio está caracterizada por ser de tipo bosque montano bajo, siempre verde, con una altura de dosel media (entre 15 m y 25 m) y una cobertura densa dentro de un relieve montañoso y no invertido hacia la cabecera del río Palmar. Hacia la parte

baja, la vegetación está caracterizada por bosques siempre verde premontano, con altura media y alta y un poco intervenida debido al uso de la tierra con fines agropecuarios. ^[36]

III.6 Geología

La geología de la zona de estudio corresponde a la cuenca sedimentaria de Maracaibo, formada a finales del Eoceno y principio del Oligoceno, y constituidos principalmente por depósitos del Terciario y del Cuaternario. La cuenca fue rellenada en el Terciario en condiciones marítimas y fluviales; por su parte los sedimentos recientes en la época del Plioceno y Cuaternario están caracterizados por la sedimentación fluvial y deltaica; las unidades litológicas presentes en la zona de estudio están compuestas principalmente por areniscas con permeabilidades bajas y medias. Por su parte, estas unidades corresponden a la Formación El Milagro, Formación La Villa, Grupo El Fausto y el Grupo Cogollo. ^[37]

III.6.1 Formación El Milagro Terciario (Plioceno) - Cuaternario (Pleistoceno)

La Formación El Milagro cubre el Arco de Maracaibo y se extiende hasta la parte noreste del lago de Maracaibo. Se observa también en el subsuelo del lago, y en el distrito Bolívar del estado Zulia. Sobre el Arco de Maracaibo, la formación consiste de arenas friables, finas a gruesas, muy micáceas, de color crema a pardo-rojizo, limos micáceos de color gris claro, interestratificados con arcillas arenosas, rojas y pardo-amarillentas y lentes lateríticos bien cementados. Hay dos capas de arcillas arenosas y limosas, con abundantes fragmentos y troncos de madera silicificada. Estas capas cubren horizontes caracterizados por abundantes nódulos de hierro y formación laterítica, que fueron interpretados como paleosuelos, según Graf (1969). El paleosuelo superior separa la gruesa unidad inferior de la sección arenosa, característica de la Formación El Milagro. El paleosuelo inferior está desarrollado sobre el centro del arco, y separa la

Formación El Milagro de una unidad verdosa, posiblemente equivalente a la Formación Onia. ^[37]

III.6.2 Formación La Villa Terciario (Mioceno)

La Formación se extiende a lo largo de la parte occidental del estado Zulia, entre la sierra de Perijá y el lago de Maracaibo, desde el distrito Colón al sur, y el distrito Páez al norte. La Formación consiste principalmente en arcilitas rojizas, grisáceas o gris-verdoso, moteadas, areniscas de grano fino a medio, mal escogidas, localmente conglomeráticas, de color gris claro a gris amarillento, regularmente moteadas en rojo y púrpura. Ocasionalmente, se encuentran lutitas carbonáceas y vetas de lignito. Hacia el tope de la formación se observan capas de conglomerado laterítico. ^[38]

III.6.3 Afloramientos el Grupo El Fausto (Cenozoico) Oligoceno - Mioceno

Los afloramientos del Grupo El Fausto se extienden a lo largo del frente de montañas de Perijá, entre el río Palmar, al norte, hasta Machiques, al sur, extendiéndose al este, aproximadamente hasta el área de la Villa del Rosario.

En los afloramientos, el Grupo El Fausto consiste predominantemente en arcilitas y limolitas de tonalidades apagadas de rojo púrpura, gris, verde y marrón, con intervalos menores de lutitas o arcilitas gris verdoso o gris oscuro y areniscas verdosas de grano fino. ^[37]

III.6.4 Grupo Cogollo (Mesozoico) Cretácico

Su litología es variada. De base a tope se caracteriza por calizas densas, fosilíferas, con cantidades subordinadas de lutitas oscuras y pocas arenas calcáreas. En Perijá, se presenta un intervalo de calizas negras, bituminosas (Miembro Machiques) y luego por encima, calizas coquinoideas, margosas y

nodulares, una sección distintiva de areniscas, calizas glauconíticas, intercaladas con lutitas y un intervalo superior de calizas macizas, de color gris claro, con muchos moluscos, intercaladas con lutitas delgadas. [39]

En la figura 11 se pueden observar las unidades geológicas presentes en la zona de estudio.

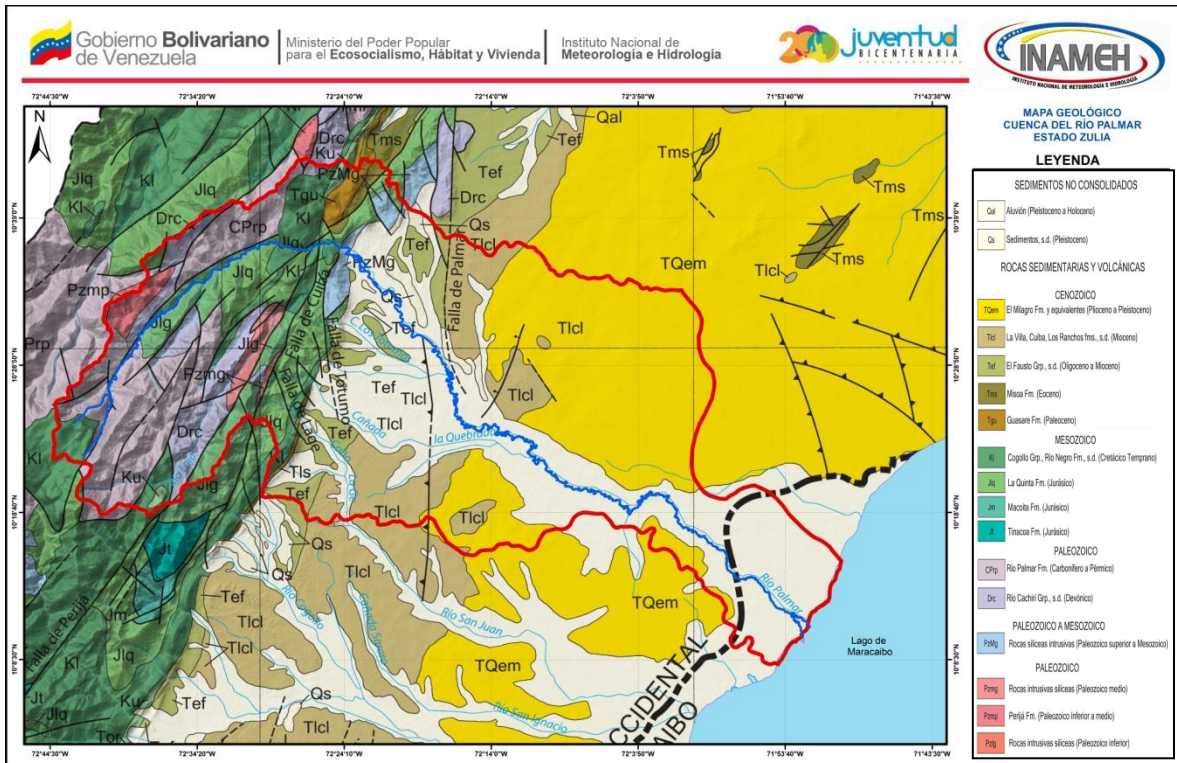


Figura 11. Mapa geológico cuenca del río Palmar, estado Zulia. [36]

III.7 Hidrogeología

El acuífero de la cuenca del río Palmar se ha desarrollado en la formación el Milagro, cubriendo un área superficial de 2250 km² y un espesor neto que va desde 10 m a los 120 m. La hidrogeología de la zona está influenciada por la acumulación de las aguas, a través de la escorrentía e infiltración que atraviesan los intersticios porosos de los sedimentos Cuaternarios. [36]

El acuífero de la cuenca del río Palmar está constituido por areniscas friables con grano fino a muy grueso, grava fina, limo y arcilla, y mezcla de todos ellos, formando capas, lentes, cuñas y bancos irregulares, de un espesor de algunos centímetros a varias decenas de metros y con una extensión horizontal de algunos metros a varios kilómetros. La mayor parte del perfil es arenoso, mientras que las capas y lentes de arcilla, arcilla limosa y arcilla arenosa, están dispersas en forma variable a lo largo del perfil. [40]

Las capas y lentes de arcilla crean condiciones locales de confinamiento del agua retenida en las arenas infrayacentes, pero a escala regional existe una continuidad de los horizontes de arenas en todo el espesor y en toda la extensión del acuífero. [40] La figura 12 representa el mapa de las unidades hidrogeológicas en la cuenca del río Palmar.

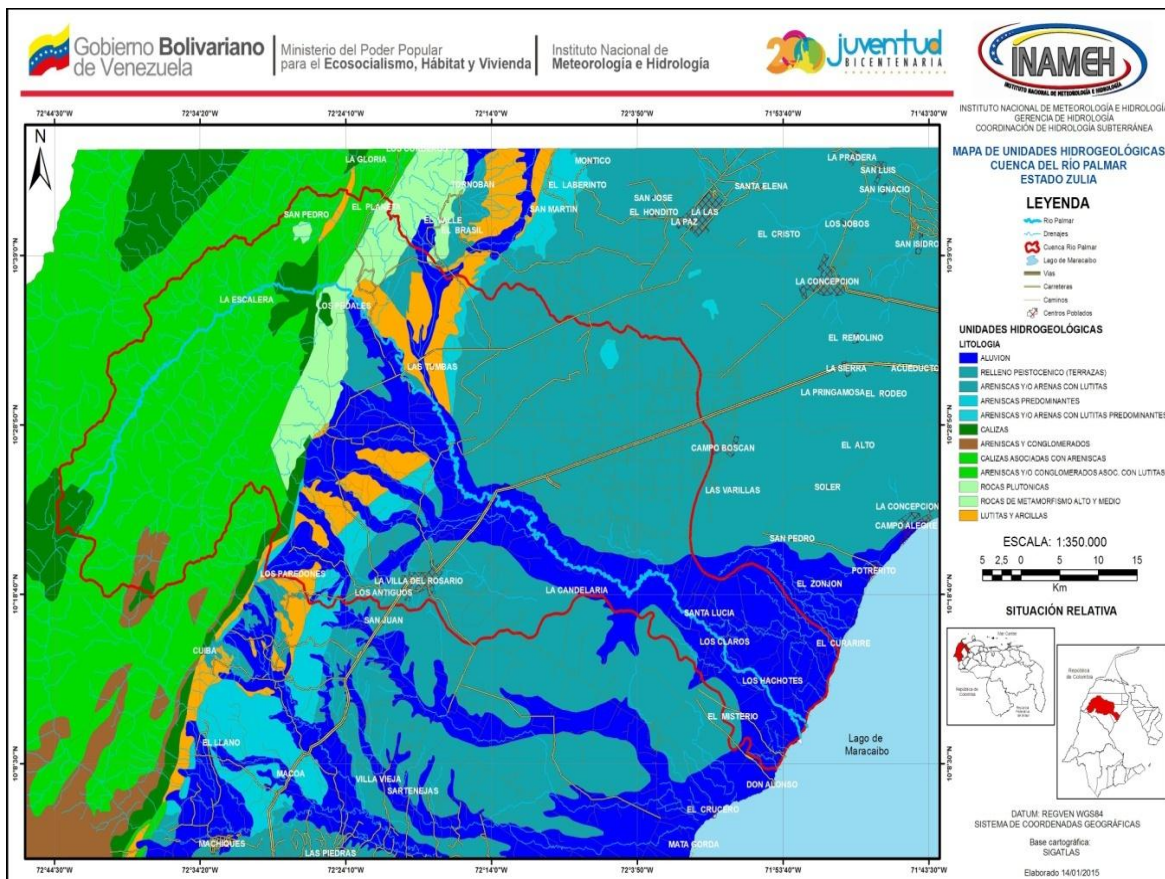


Figura12. Mapa de las unidades hidrogeológicas cuenca del río Palmar, estado Zulia. [37]

IV. ANTECEDENTES

Existen diversas investigaciones a nivel mundial referentes a las aguas subterráneas y su calidad en cuanto a uso doméstico, agrícola e industrial, la estadística Fuzzy Set no siempre ha sido planteada para este tipo de investigaciones por lo cual son pocos los antecedentes conocidos para el empleo de este método.

IV.1 Antecedentes internacionales

Nagarajan et al. (2010) ^[41] analizaron las aguas subterráneas de la ciudad de Tamil Nadu, India, con la finalidad de determinar la calidad e idoneidad de las mismas para el consumo y uso agrícola. Para ello, los investigadores captaron 102 muestras de agua a partir de pozos excavados y pozos perforados en marzo del 2008 con la simultánea medida de los parámetros pH, conductividad eléctrica, temperatura y la posterior determinación de los iones principales.

Los tipos de agua dominantes en la zona de estudio se determinaron mediante el diagrama de Piper, el cual arrojó cuatro tipos de aguas, a saber: clorurada sódica ($\text{Na}^+\text{-Cl}^-$), clorurada cálcica y/o magnésica ($\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$), bicarbonatada cálcica y/o sódica ($\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+\text{-HCO}_3^-$) y bicarbonatada cálcica ($\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$).

Los resultados obtenidos sugirieron que en el 90% de muestras, el sodio y cloruro corresponden al catión y al anión de mayor predominancia. La presencia de NO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} expresaron fuertemente el impacto de las fuentes de contaminación de las aguas, tales como las actividades agrícolas y domésticas. Basándose en los resultados del estudio y en la legislatura de la Organización Mundial de la Salud, los investigadores concluyeron que el 34 % de las muestras estudiadas son potables; mientras que el 20 % no son aptas para el riego.

Rajesh et al. (2011) ^[42] estudiaron la influencia de los procesos hidrogeoquímicos sobre los cambios temporales en la calidad del agua subterránea captadas en el distrito de Nalgonda, Andhra Pradesh, India. Para llevar a cabo este estudio, se

recolectaron muestras de agua subterránea de 45 pozos una vez cada 2 meses a partir de marzo 2008 a septiembre 2009, obteniendo un total de 450 muestras. Los parámetros fisicoquímicos de las aguas subterráneas como conductividad eléctrica (CE) y el pH se midieron in situ; por su parte, la determinación de la concentración de los iones más importantes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , y SO_4^{2-} se analizaron mediante cromatografía iónica. La concentración de los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- se determinó por titulación ácido-base. Los resultados obtenidos llevaron a los investigadores a inferir que el desgaste y la disolución de minerales de silicato controlan la concentración de los iones principales como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ en las aguas subterráneas de esta zona. Además concluyeron que la variación temporal en la composición química de las aguas subterráneas de esta zona es controlada principalmente por una combinación de factores tales como la evaporación, el intercambio iónico, la meteorización y la disolución de los minerales silicatados.

Kord et al. (2014) ^[43] evaluaron la calidad potable de las aguas subterráneas en el acuífero de la llanura Ardabil, Irán. Se recolectaron muestras de 58 pozos, se analizaron para cada muestra los sólidos disueltos totales (SDT) y parámetros fisicoquímicos pH y conductividad eléctrica (CE); a su vez, determinaron dureza total y las especies químicas mayoritarias Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y las concentraciones totales de los elementos traza Fe, Cu, Pb, As. Las especies Ca^{2+} y Mg^{2+} fueron analizadas por espectroscopía de absorción atómica (EAA), Na^+ y K^+ por espectroscopia de emisión atómica (EEA), NO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^- por cromatografía iónica. Los valores de concentración de las especies se verificaron mediante el porcentaje de error de balance iónico, el cual arrojó un resultado menor al 5%. El orden general de concentración de cationes mayoritarios es de $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ y de los aniones $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$.

Los estándares de la calidad del agua están basados en los límites establecidos por el Instituto de Estándar e Investigación Industrial de Irán (ISIRI), a partir de estos valores estándar se interpretaron los resultados obtenidos para los

parámetros fisicoquímicos, así como la concentración de las especies determinadas en las aguas subterráneas. Se basaron en el método estadístico Fuzzy Set empleando la plataforma ArcGIS 10.2 y demostraron que en la mayor parte del acuífero la calidad del agua potable es deseable; pero las aguas subterráneas en el suroeste y el norte de la llanura el agua potable es indeseable.

Gautam et al. (2015) ^[44] estudiaron la idoneidad de las aguas subterráneas para su uso doméstico y de riego en la cuenca media del río Subarnarekha, India, recolectando 57 muestras. Dichas muestras fueron captadas en períodos del 29 mayo al 3 junio 2008 al que llamaron pre-etapa, luego 14 de agosto al 18 agosto 2008 correspondiente a la etapa; y finalmente, del 13 diciembre al 19 de diciembre 2008 llamado post-etapa; en estas etapas respectivamente realizaron mediciones de los parámetros fisicoquímicos tales como conductividad y pH, se determinaron las especies mayoritarias, así como los sólidos disueltos totales (SDT). Los resultados obtenidos sugirieron que en el 52,6% de las muestras, el calcio y el cloruro corresponden al catión y al anión de mayor predominancia; mientras que en el 33,3% predomina la presencia de calcio y bicarbonato, el 10,5% calcio y sulfato, y en el 1,7% de las muestras resaltan el magnesio y el bicarbonato; finalmente, en el resto de las muestras predominan el sodio y el cloruro; asimismo, el orden general de concentración de cationes mayoritarios es de $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ y de los aniones $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$.

La interpretación de datos hidrogeoquímicos sugieren que la lixiviación de iones aunados a las condiciones climáticas y al impacto que las actividades antrópicas, específicamente la minería y la agricultura, controlan la calidad química de las aguas subterráneas en la zona de estudio. En este sentido la concentración de sólidos disueltos totales (SDT) presentó variación, siendo el valor de la concentración la pre-etapa de 2677 mg/L y en la post-etapa resultó ser de 2545 mg/L, sobrepasando en ambos casos el límite máximo permisible de 2000 mg/L. Asimismo, se detectaron concentraciones elevadas de NO_3^- producto de las actividades antrópicas de la zona; sin embargo, los valores calculados del %Na,

carbonato de sodio residual, índice de permeabilidad y peligro de magnesio demostraron que la mayoría de las muestras de aguas subterráneas son adecuadas para fines de riego.

Venkatramanan et al. ^[26] **(2015)** evaluó la calidad físico-química de las aguas subterráneas para el consumo humano y de riego en Dalcheon en Ulsan City, Korea. La concentración media de iones mayoritarios resultaron tener el siguiente orden para los cationes: Ca^{2+} (94,3 mg/L) > Mg^{2+} (41,7 mg/L) > Na^+ (19,2 mg/L) > K^+ (3,2 mg/L) para los aniones es: SO_4^{2-} (351 mg/L) > HCO_3^- (169 mg/L) > Cl^- (19 mg/L). Para la interpretación de los resultados obtenidos para los parámetros físico-químicos determinados en las aguas subterráneas, se basaron en el método ArcGIS 10.2 con Fuzzy Set como herramienta estadística. Los mapas mostraron algunas zonas adecuadas donde se podría extraer el agua subterránea para la ingesta y a su vez para fines de riego. Asimismo, este autor determinó que en la parte occidental del área de estudio, el agua no es apta para el riego ni para consumo. Además aplicando el análisis grupal, las aguas subterráneas pudieron clasificarse como $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Cl}_2$ y HCO_3Ca . Igualmente, determinó que las muestras de aguas subterráneas están en condiciones saturadas con respecto a aragonito, calcita, dolomita y yeso. El análisis de conglomerados sugirió que la alta concentración de SO_4^{2-} y HCO_3^- con los bajos valores de Cl^- , está relacionado con las interacciones agua-roca. Este estudio mostró que los efluentes descargados a partir de residuos de minería, son la principal fuente de deterioro de la calidad del agua subterránea.

IV.2 Antecedentes nacionales

Betancourt (2012) ^[45] determinó la concentración de especies mayoritarias y elementos traza en 19 muestras de agua subterránea, con el objetivo de aportar información sobre la calidad química de dichas aguas en la cuenca Santa Lucía. La determinación de las especies iónicas Na^+ y K^+ se realizó mediante espectroscopia de emisión atómica con llama (FEAS), el Mg^{2+} fue analizado por espectroscopía de absorción atómica con llama (FAAS), mientras que el Ca^{2+} ,

SiO₂ y los elementos traza Fe, Mn, Ba, Sr, Zn, Ni, Li y Cu se determinaron por espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). Por su parte, el ión HCO₃⁻ fue determinado por titulación potenciométrica; asimismo, los aniones Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ fueron cuantificados por cromatografía iónica (CI).

Betancourt (2012), mediante la utilización del diagrama de Piper, identificó cinco (5) tipos de agua: sulfatada cálcica; bicarbonatada cálcica; bicarbonatada magnésica; sulfatada magnésica y clorurada sódica, siendo mayoritarias las aguas del tipo sulfatada cálcica. A su vez, empleando las relaciones interelementales y diagramas de Gibbs, este investigador estableció que los principales procesos que gobiernan la composición química de las aguas subterráneas son la interacción agua-roca, a través de la disolución y precipitación de minerales carbonatados como calcita y dolomita; así como la hidrólisis de sales evaporíticas como yeso y halita.

Los resultados obtenidos por Betancourt (2012) indicaron que la concentración de elementos traza en el agua no excede los valores máximos permitidos por el Decreto 883 (Gaceta Oficial No 5.021, 1995). Asimismo, el 63% de las muestras de aguas resultaron no ser aptas para el uso doméstico, señalando que el uso adecuado es para fines agropecuarios; esto atendiendo a lo establecido por la normativa para la clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos del Decreto 883 (Gaceta Oficial No 5.021, 1995).

Toro (2012) ^[46] realizó en la región sur oriental de la isla de Margarita, la caracterización hidrogeoquímica de 25 muestras de aguas captadas en 22 pozos de aguas subterráneas y 3 provenientes de aguas superficiales, evaluando a su vez la calidad química de dichas aguas. La medida de los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad y temperatura se realizaron en campo; así como otros parámetros como profundidad y ubicación geográfica. Toro (2012) logró determinar mediante las técnicas espectrometría de absorción y emisión atómica la

concentración de los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} ; mientras que los aniones Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- , por cromatografía iónica; asimismo la sílice disuelta (SiO_2) se determinó mediante espectrofotometría UV-Visible; y la concentración del anión HCO_3^- , se conoció mediante una titulación potenciométrica.

Empleando el diagrama de Piper, Toro (2012) identificó 4 tipos de aguas; a saber: bicarbonatadas magnésicas ($\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$), cloruradas magnésicas ($\text{Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$), cloruradas sódicas ($\text{Na}^+\text{-Cl}^-$) y bicarbonatadas sódicas ($\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$); esta evaluación se apoyó también en las figuras de Stiff. Finalmente, en atención a la concentración de los sólidos disueltos totales (SDT) y en función del Decreto 883 (Gaceta Oficial N°5021), se encontró que el 68% de las muestras pertenecen a la clase 4 o aceptable; mientras que el 32% restante, pertenecen a las tres primeras clases las cuales son: excelente, muy buena y buena.

González (2013) ^[47] se enfocó en caracterizar químicamente algunos afluentes que drenan al humedal costero Laguna de Tacarigua en el estado Miranda, con el propósito de estudiar la calidad química y microbiológica de estas aguas; además de conocer los procesos que controlan la composición de los cuerpos de aguas superficiales muestreados. A su vez, para cumplir el objetivo general de la investigación, esta autora midió los parámetros fisicoquímicos pH, temperatura y conductividad eléctrica; asimismo, determinó la concentración de los iones mayoritarios Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- y de los elementos traza Al, B, Ba, Fe, Li, Mn, Ni y Sr.

Para la determinación de las especies iónicas Na^+ y K^+ , González (2013) empleó la técnica analítica de espectroscopia de emisión atómica con llama (EEA), el Mg^{2+} , se determinó por espectroscopia de absorción atómica con llama (EAA), mientras que el resto de las especies Ca^{2+} , y los elementos traza Al, B, Ba, Fe, Li, Mn, Ni y Sr se determinaron por espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado. Por su parte, el HCO_3^- fue determinado mediante

una titulación potenciométrica, empleando el método de Gran, mientras que los aniones Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- fueron cuantificados por cromatografía iónica.

Por su parte, González (2013) empleó algunas herramientas de interpretación entre las cuales destacan el análisis estadístico no paramétrico mostrado a través de las cajas gráficas, el diagrama de Piper, y finalmente las relaciones interiónicas. Asimismo, el diagrama de Piper permitió identificar cinco (5) tipos principales de agua en las once (11) muestras analizadas identificadas como: bicarbonatadas cálcicas ($\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$) en un 63% de la población total de las muestras, el tipo bicarbonatadas sódicas magnésicas ($\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$), cloruradas sódicas potásicas ($\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-Cl}^-$), cloruradas sódicas cálcicas ($\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$) y finalmente el agua tipo cloruradas sódicas magnésicas ($\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$). Por su parte, esta autora infirió que las principales fuentes de origen de estas especies se asocian a la intrusión marina, el uso de aerosoles marinos y la actividad antrópica realizada en zonas aledañas a los efluentes estudiados.

En relación al análisis microbiológico, González (2013) indicó que todas las muestras captadas en los afluentes de la Laguna de Tacarigua presentan contaminación fecal tanto humana como animal de vieja data y de acuerdo a la normativa internacional (EPA), ninguna de estas muestras puede considerarse de calidad para ser usadas como protección de comunidades hidrobiológicas, recreación de contacto total, riego de hortalizas, entre otros usos. Asimismo de acuerdo a la normativa nacional (Decreto 883, Gaceta Oficial 5.021, 1995) el 36% de las muestras se clasificó como aguas tipo 1 o de excelente calidad, cuyos usos se asocian a la fuente de abastecimiento doméstico, contacto total, riego, entre otros; mientras que el 64% restante de las muestras se clasificó como aguas clase 4 o aceptables, destinadas a la armonía paisajística, el comercio y navegación o la industria.

Pérez (2013) ^[48] realizó el estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas correspondientes al acuífero El Taparo, ubicado en la península de Paraguaná en

el estado Falcón, Venezuela. Para ello fueron captadas 18 muestras de pozos de bombeo y aljibes, a las cuales se les midió los parámetros fisicoquímicos pH, temperatura y conductividad eléctrica; a su vez se determinaron las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , SiO_2 a fin de conocer factores y procesos que controlan la composición química de las aguas.

Las técnicas de laboratorio empleadas por Pérez (2013) para la determinación de las especies presentes en la zona de estudio fueron la espectroscopia de absorción y emisión atómica en llamas, en cuanto a los cationes, mientras que cromatografía iónica se empleó para la determinación de los aniones, la sílice disuelta (SiO_2) a partir de la absorción molecular y por último, la alcalinidad se determinó a partir de una titulación volumétrica. Los resultados obtenidos fueron validados a partir del balance iónico con un % de error de menos del 10% y relaciones entre la conductividad de campo y la teórica.

Asimismo, Pérez (2013) interpretó los resultados mediante el uso de diagramas de Piper y figuras de Stiff que conllevo a la clasificación de las aguas, permitiendo la identificación de 3 tipos a saber: $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$ y $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$. El uso de relaciones iónicas y de la prospección geofísica como método complementario permitió conocer los diversos procesos que afectan a dichas aguas, siendo el más importante la intrusión marina presente en esta zona, por su parte la prospección geofísica permitió conocer unidades litológica presentes en la zona de estudio, donde se identificaron calizas compactas y arenas de grano grueso a medio.

Por su parte, dentro del marco legal y la calidad de las aguas, en atención al Decreto 883 (Gaceta oficial 5.021,1995) se determinó que solo el 5,56% de las aguas son aptas para el consumo humano, caracterizada por el agua bicarbonatada sódica presente en una sola muestra captada.

Mateus (2015) ^[49] realizó la caracterización hidroquímica de 26 muestras de aguas captadas en 25 pozos de aguas subterráneas y 1 proveniente de aguas

superficiales perteneciente a la Laguna de Taigüaigüay, estado Aragua. Este estudio se realizó con la finalidad de evaluar la calidad química y tipos de aguas subterráneas presentes en la cuenca, a través de la medición de los parámetros fisicoquímicos pH, temperatura y conductividad eléctrica, así como también mediante la determinación de las especies químicas mayoritarias Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- y sílice disuelta (SiO_2), empleando para ello las técnicas de absorción y emisión atómica de llama, cromatografía iónica, fotocolorimetría y potenciometría. Los resultados obtenidos fueron validados con el balance iónico y la relación conductividad de campo frente a la conductividad ideal.

Por su parte, a partir de la herramienta hidrogeoquímica diagrama de Piper se identificaron tres (3) tipos de aguas en la zona de estudio, a saber: sulfatada y/o cloruradas cálcicas y/o magnésicas; bicarbonatadas cálcicas y/o magnésicas; y cloruradas y/o sulfatadas sódicas potásicas. A su vez, empleando las relaciones interiónicas y los diagramas de Gibbs, Mateus (2015) determinó que los factores responsables de la composición química de las aguas subterráneas estudiadas son la litología, la actividad antrópica, el clima y el tiempo de residencia. Asimismo, el proceso que controla dicha composición se manifestó a través de la interacción agua-roca, mediante la disolución de minerales carbonatados como calcita y dolomita; aunado a la hidrólisis de silicato.

Finalmente, el 85% de las muestras resultaron ser óptimas en cuanto a la calidad para el uso doméstico; mientras que el 15% restante puede ser destinado a usos agropecuarios, según lo establecido en el Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995).

V. METODOLOGÍA

La metodología empleada en este trabajo de investigación abarcó cuatro etapas; a saber: pre-campo, donde se planteó el diseño de muestreo realizado por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) y por Montero (2006). La localización de los pozos y la preparación de los envases que emplearon para la captación de muestras; la etapa de campo que consistió en la recolección de las muestras y posterior medición *in situ* de los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad eléctrica; seguidamente, en la etapa de laboratorio el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) en conjunto con Hidrologo determinaron las especies químicas mediante el uso de técnicas analíticas establecidas por la American Public Health Association (APHA). Asimismo, Montero (2006) realizó esta etapa en el Laboratorio de Hidrogeoquímica del Instituto de Ciencias de la Tierra, ubicado en las instalaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y finalmente la etapa de post-laboratorio, consistió en el análisis e interpretación de los resultados, redacción del manuscrito, conclusiones y recomendaciones del trabajo de investigación.

V.1 Etapa de pre-campo

Esta etapa consistió en la recopilación de información relevante referente a las aguas subterráneas, así como en la descripción de la zona de estudio considerando aspectos como geología, hidrografía, hidrogeología y actividades económicas realizadas aledañas a la cuenca del río Palmar, con el objetivo de realizar el plan de muestreo pertinente para la captación de las muestras.

Del mismo modo, en esta etapa se llevó a cabo la preparación del material que se utilizó para almacenar las muestras de aguas subterráneas. Para ello, se seleccionaron envases de polietileno de 1000 mL correspondientes a la recolección de las muestras, de las que posteriormente se tomaron las alícuotas correspondientes para la determinación de los cationes. Estos envases fueron lavados previamente con HNO₃ al 10% (v/v) con el fin de evitar la posible adsorción de cationes y metales en las paredes del envase, el tiempo en que se

realizó este tratamiento fue de 24 horas aproximadamente a temperatura ambiente; seguidamente, los envases fueron lavados con abundante agua destilada y desionizada.

Para el análisis de los aniones se emplearon envases de 500 mL, el tratamiento de estos envases solo se realizó con abundante agua destilada y desionizada para el propósito de eliminar las posibles impurezas que pudiesen existir en las muestras. En cuanto al análisis de alcalinidad, se emplearon envases de 250 mL y se lavaron con abundante agua destilada y desionizada. [50]

La figura 13 muestra de manera resumida los pasos a realizados en esta etapa.

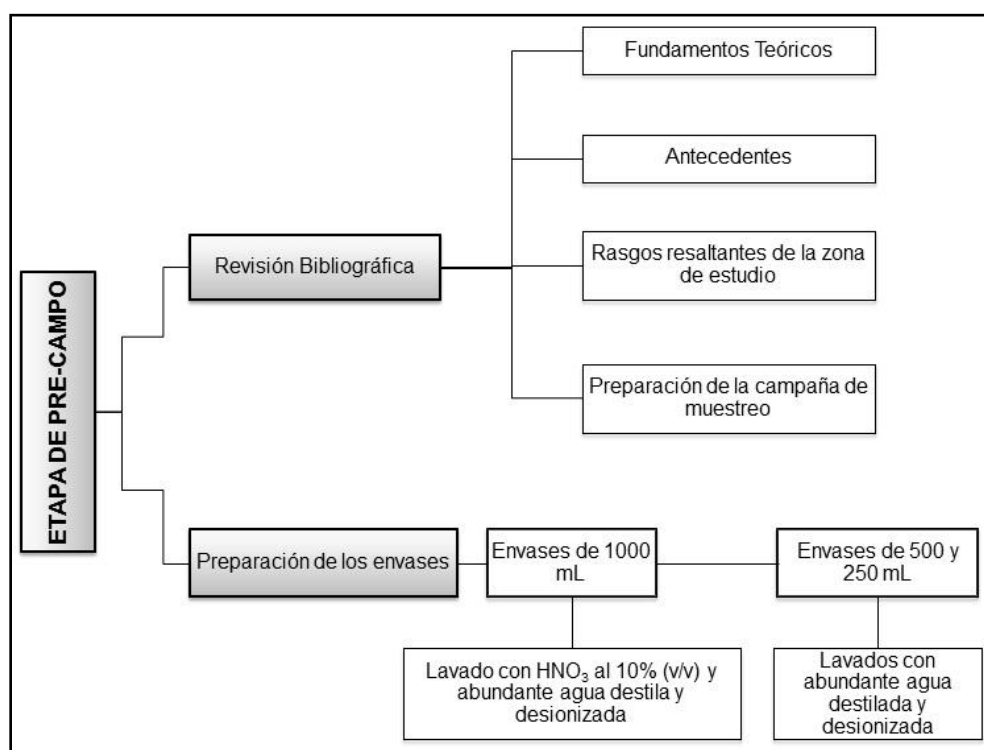


Figura 13. Esquema de metodología llevada a cabo durante la etapa de pre-campo.

V.2 Etapa de campo

La etapa de campo fue llevada a cabo por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) en conjunto con el ente público Hidrolago (1973). Consistió principalmente en la toma de 24 muestras de aguas subterráneas, así como de la medición *in situ* de los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad eléctrica.

Previo a la captación definitiva de las muestras, los envases fueron curados con lo que correspondería a la muestra de agua subterránea a ser captada en los pozos. Asimismo, Montero (2006) realizó la captación de 52 muestras presentes en la zona de estudio. El pH fue medido usando un potenciómetro marca Orion, modelo 210 A, provisto de un electrodo de vidrio, mientras que la conductividad con un conductímetro marca YSI modelo 32,

Para la determinación de los cationes mayoritarios se filtraron las muestras para eliminar los sólidos suspendidos, usando una membrana de filtro de 0,45 μm , antes de ser colectadas de manera definitiva en los envases de 1000 mL previamente lavados con HNO_3 al 10% (v/v) para cada pozo. Para evitar la adsorción de los cationes Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y de metales traza en las paredes de los envases, las muestras de agua se preservaron las muestras empleando 2 mL de HNO_3 (12M) bidestilado, de modo de garantizar una acidez menor a 2 unidades de pH. En el caso de la determinación de aniones, los envases empleados fueron de 500 mL de capacidad, se preservaron a una temperatura no mayor a 5 $^{\circ}\text{C}$ para evitar la generación de NO_3^- durante la actividad microbiana y la pérdida o ganancia del CO_2 .^[50]

Por su parte, se determinó la alcalinidad en campo mediante una titulación potenciométrica empleando el método de Gran, basado en el hecho de que un incremento en la adición de ácido tras el punto de equivalencia del CO_2 hace que la especie H^+ aumente y se logra identificar el punto estequiométrico.^[22] Para ello, se tomó una alícuota de 25 mL de la muestra y se tituló con H_2SO_4 0,02M, previamente valorado con una solución de Na_2CO_3 con 99,99%.^[48] La titulación fue realizada empleando una bureta de 10 mL y un potenciómetro provisto de un electrodo de pH, marca Orion modelo 210 A. El cálculo de la alcalinidad se realizó mediante la expresión matemática presentada a continuación.

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\text{Volumen de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (mL)} * [\text{H}_2\text{SO}_4] \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) * 1000 * \text{PMHCO}_3^-}{\text{Volumen total (mL)}}$$

La figura 14 resume la metodología empleada en esta etapa.

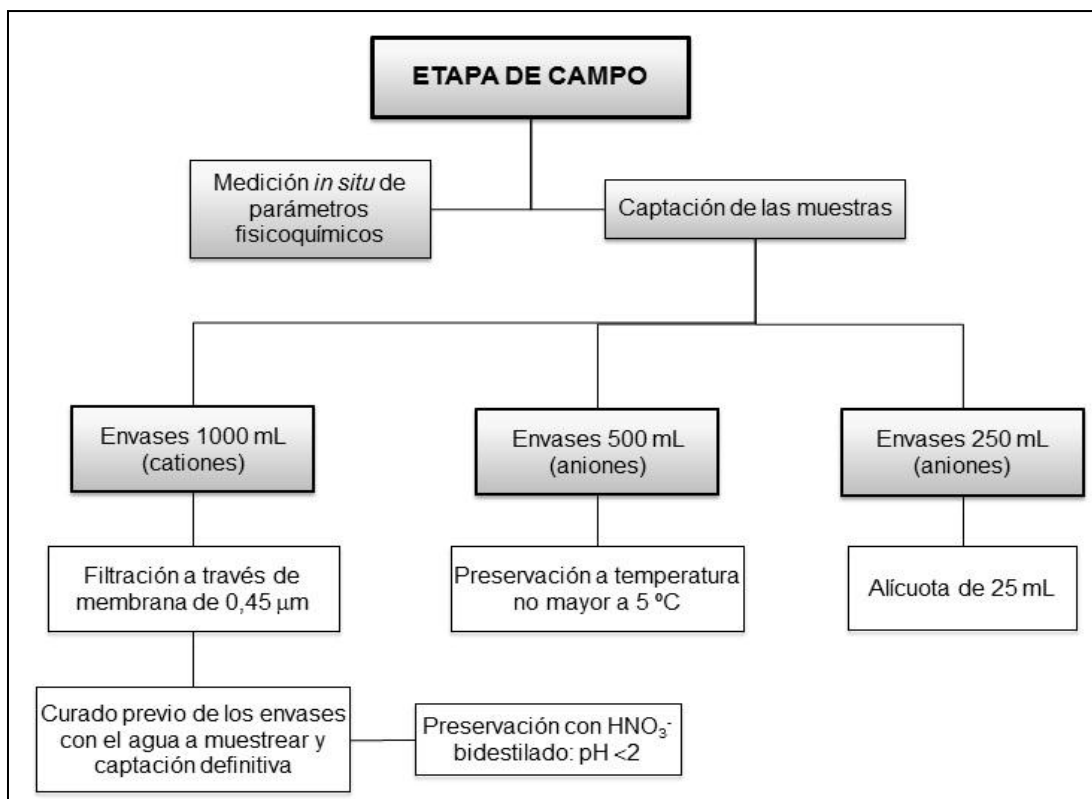


Figura 14. Esquema de metodología llevada a cabo durante la etapa de campo.

V.3 Etapa de Laboratorio

En esta fase se llevó a cabo la determinación de las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y NO_3^- , mediante técnicas y métodos que se desarrollarán a lo largo de esta sección. Estas determinaciones fueron realizadas por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) en conjunto con el Laboratorio Central de Hidrología y por Montero (2006) en el Laboratorio de Hidrogeoquímica del Instituto de Ciencias de la Tierra, ubicado en las instalaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. La figura 15 señala las técnicas y métodos a empleados en esta etapa, las cuales son descritas a continuación.

Determinación de cationes:

Se empleó la técnica de espectroscopía de emisión atómica (EEA) para la determinación de Na^+ y K^+ ; mientras que para la determinación de Ca^{2+} y Mg^{2+} se

utilizó la técnica de espectroscopía de absorción atómica (EAA), en ambos casos se empleó un espectrómetro de absorción y emisión atómica en llama marca Perkin Elmer Precisely, modelo AAnalyst 200. Para la cuantificación de los cationes se aplicó el método de la curva de calibración; para ello, se prepararon patrones de concentración conocida que permitieron construir curvas de calibración para conocer la concentración de los cationes en cada muestra.

Determinación de aniones

Las concentraciones de las especies iónicas Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- fueron simultáneamente determinadas mediante la inyección directa de las muestras de aguas, con jeringas provistas de membranas con un tamaño nominal de poro de $0,45\mu\text{m}$, a un cromatógrafo iónico, marca Dionex, modelo DX-120. La concentración de las especies se conoció a partir de la construcción de curvas de calibración con patrones de concentración conocida.

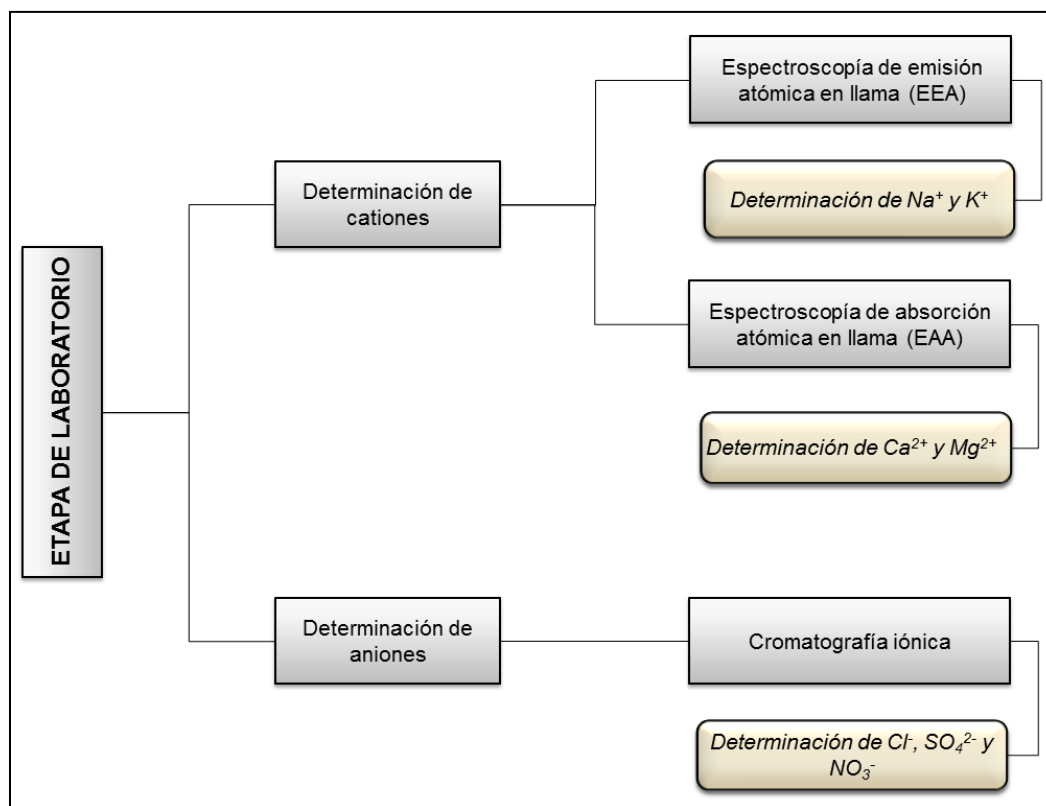


Figura 15. Esquema de metodología llevada a cabo durante la etapa de laboratorio.

VI. TRATAMIENTO DE DATOS

El tratamiento de datos para este trabajo de investigación se realizó una vez medidos los parámetros fisicoquímicos de las muestras de aguas subterráneas; a saber: pH, conductividad y temperatura; así como de la determinación de la concentración de las especies químicas, y sólidos disueltos totales (SDT) contenidos en dichas aguas. Por su parte, se evaluó la consistencia de los análisis realizados en el laboratorio mediante el cálculo del balance iónico, esto mediante el cálculo de la relación existente de los cationes frente a los aniones en un rango no mayor al 10%; a su vez para la concentración de las especies determinadas se calculó su correspondiente valor promedio, desviación estándar y coeficiente de variación.

Asimismo, la interpretación de los resultados fue consolidada mediante el uso de las herramientas hidrogeoquímicas como el diagrama de Piper, las figuras de Stiff y algunas relaciones interiónicas de interés hidrogeoquímico; a su vez se realizó la interpretación de dichos resultados, mediante la aplicación del método estadístico Fuzzy Set, basado en el programa de sistema de información geográfica ArcGIS 10.2.

VI.1 Validación de los resultados

Inicialmente, a partir de la determinación del balance iónico, se establece la diferencia entre la suma de la concentración total de aniones y la suma de la concentración total de los cationes expresados en mili equivalentes por litro (meq/L); el error asociado a este cálculo se expresa en la ecuación VI.1 permitiendo así verificar que los resultados obtenidos a partir del método analítico seleccionado se encuentren en un intervalo de porcentaje de balance iónico inferior al 10%.^[51]

$$\%BI = \frac{\sum \text{cationes} \left(\frac{\text{meq}}{\text{L}}\right) - \sum \text{aniones} \left(\frac{\text{meq}}{\text{L}}\right)}{\sum \text{cationes} \left(\frac{\text{meq}}{\text{L}}\right) + \sum \text{aniones} \left(\frac{\text{meq}}{\text{L}}\right)} \times 100 \quad (\text{VI.1})$$

Por su parte, existe un método gráfico que permite representar la correlación lineal (R^2) existente entre las concentraciones totales en meq/L de cationes y aniones; donde una correlación cercana a 1 muestra un resultado satisfactorio en el balance iónico. [51]

En la figura 16 se observa un ejemplo del error porcentual obtenido del balance iónico propuesto por Kutos (2012), corroborando que las muestras no deben poseer un valor de porcentaje mayor al 10%.

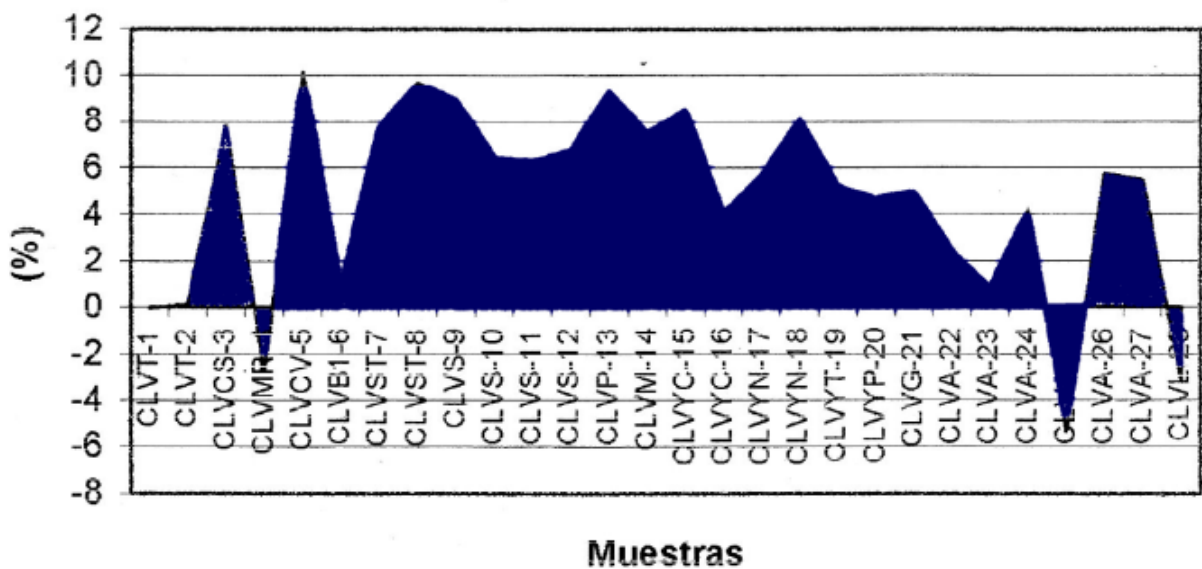


Figura 16. Error porcentual obtenido por Kutos (2012) para muestras de aguas subterráneas captadas en la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay, estado Aragua. [52]

Asimismo, se puede corroborar la validez de las concentraciones determinadas y estimar la precisión y exactitud de los análisis químicos para las aguas en la zona de estudio, comparando la conductividad ideal teórica que se obtiene mediante las contribuciones aditivas de los componentes iónicos y las conductividades

equivalentes iónicas que se indican en la tabla 5, frente a la conductividad medida en campo durante el proceso de captación de las muestras de agua. En la ecuación VI.2 se muestra la expresión para el cálculo de la conductividad ideal. ^[51]

Tabla 5. Conductividades equivalentes de los iones en solución a 25 °C. ^[51]

Especie iónica	Conductividad a 25°C (μS.L/cm.mg)
Ca ²⁺	3,00
Mg ²⁺	4,34
Na ⁺	2,17
K ⁺	1,89
Cl ⁻	2,14
HCO ₃ ⁻	0,74
SO ₄ ²⁻	1,67
NO ₃ ⁻	1,15

$$CI \left(\frac{\mu S}{cm} \right) = CI_{cationes} + CI_{aniones} \quad (VI.2)$$

$$CI_{cationes} \left(\frac{\mu S}{cm} \right) = \sum (C_{cationes} \times \mu_{cationes}) + [H^+] \times 1000 \times 349,8$$

$$CI_{aniones} \left(\frac{\mu S}{cm} \right) = \sum (C_{aniones} \times \mu_{aniones})$$

Por su parte, fue elaborado un gráfico de correlación lineal tomando en cuenta la conductividad ideal frente a la conductividad medida en campo y de este modo obtener el valor de pendiente de la recta y correlación cercano a 1, permitiendo sustentar el criterio de calidad de los análisis realizados tal como se muestra en la figura 17 obtenida por Toro (2012).

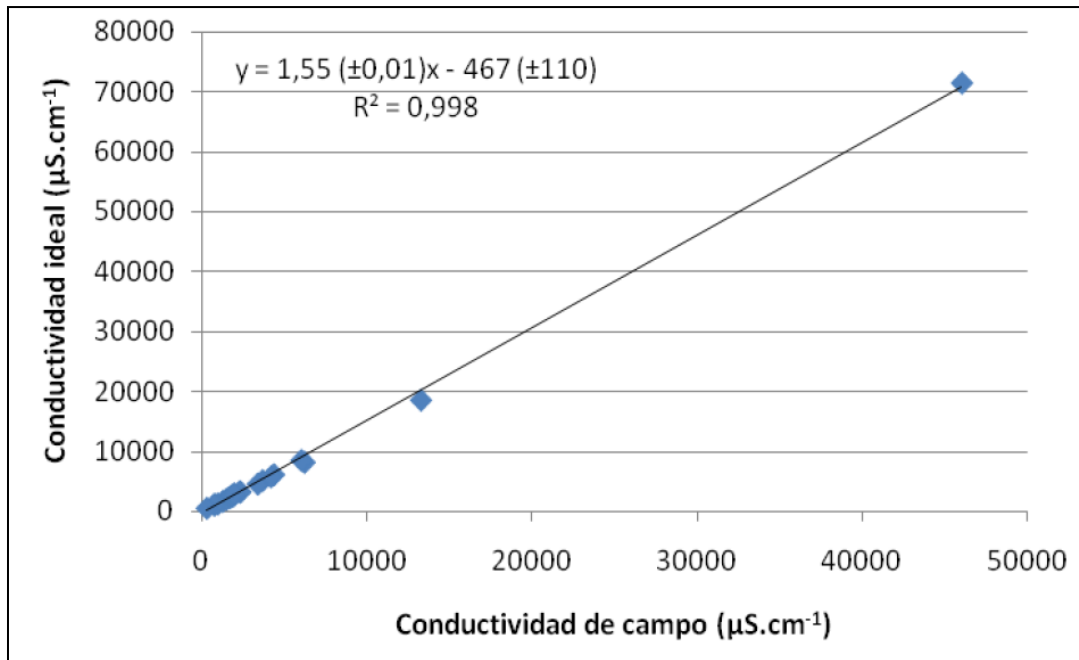


Figura 17. Relación de la conductividad ideal a 25°C contra la conductividad determinada en campo. [46]

VI.2 Herramientas de interpretación

Luego de validar los datos obtenidos, se procedió a realizar la caracterización hidrogeoquímica empleando herramientas de interpretación convencionales como el diagrama de Piper y las figuras de Stiff; asimismo, empleando el método estadístico Fuzzy Set, basado en el programa de Sistema de Información Geográfica ArcGIS 10.2, se logró clasificar la calidad del agua en excelente o tipo 1, muy buena o tipo 2 y aceptable o tipo 4.

En la figura 18 se muestra un ejemplo de diagrama de Piper obtenido por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) en la campaña realizada en el año 2014 para la captación de muestras de aguas subterráneas a la cuenca media y baja del río Palmar, estado Zulia. Esta figura representa la tendencia iónica con la distribución espacial de la concentración de los tipos químicos de agua predominantes en la zona de estudio, el bicarbonatado sódico domina en la zona central y norte de la cuenca, mientras que el agua de tipo

químico clorurada sódica se orienta hacia la parte sur suroeste de la misma zona.
[7]

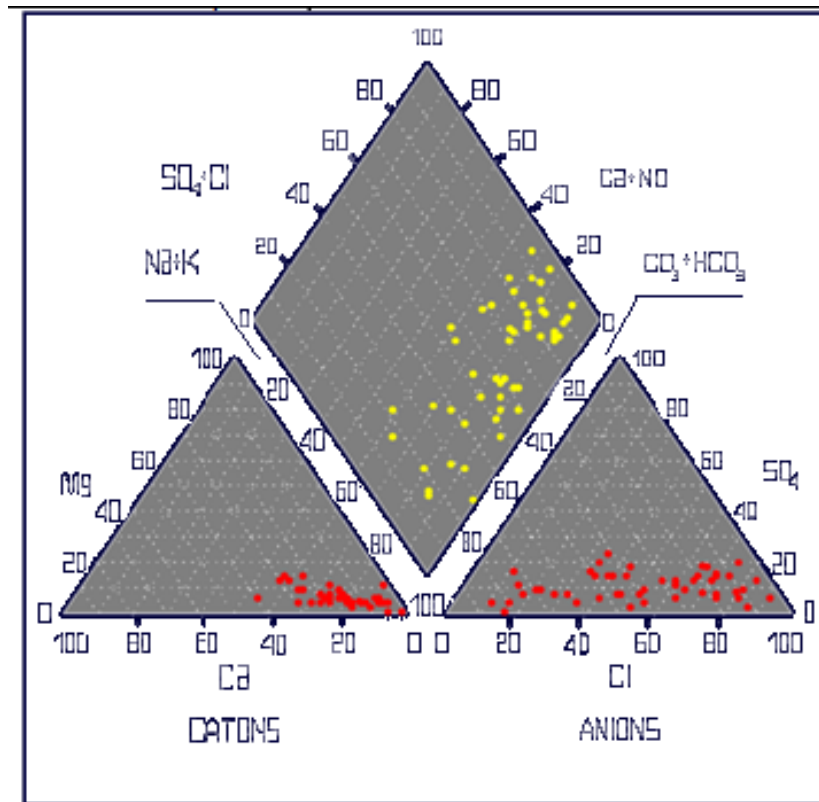
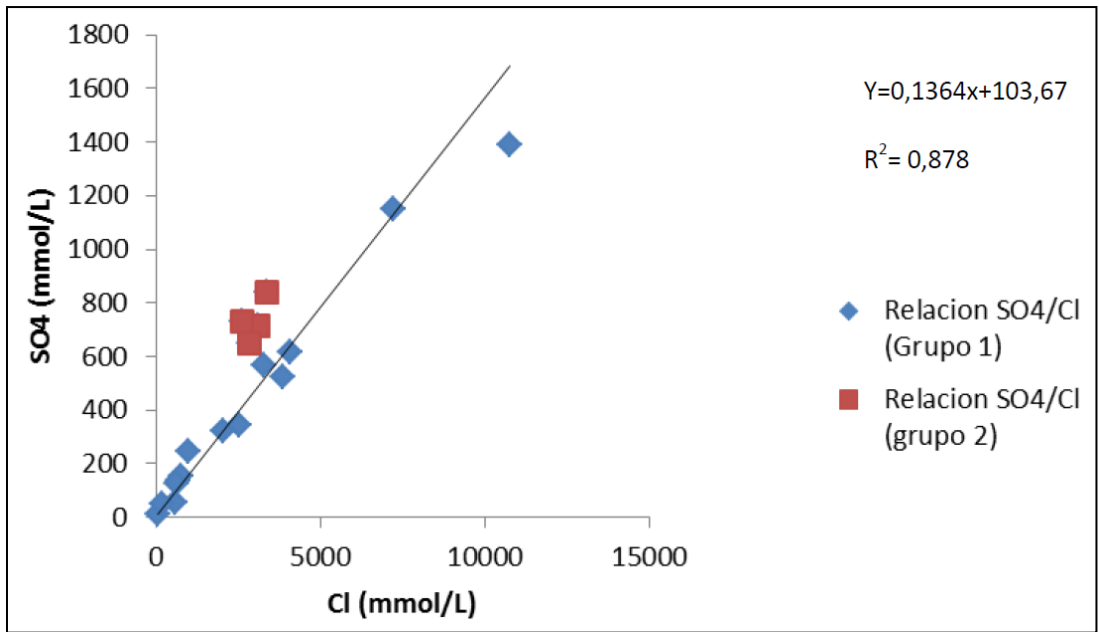


Figura 18. Diagrama de Piper realizado a muestras de aguas subterráneas en la cuenca media y baja del río Palmar, estado Zulia. [7]

Seguidamente, el diagrama de Piper elaborado para todas las muestras proporcionó los tipos de aguas presentes en la zona de estudio y de esta manera establecer las relaciones interiónicas, como se ilustra en una de las relaciones obtenidas por Pérez (2013), mostrada en la figura 19.



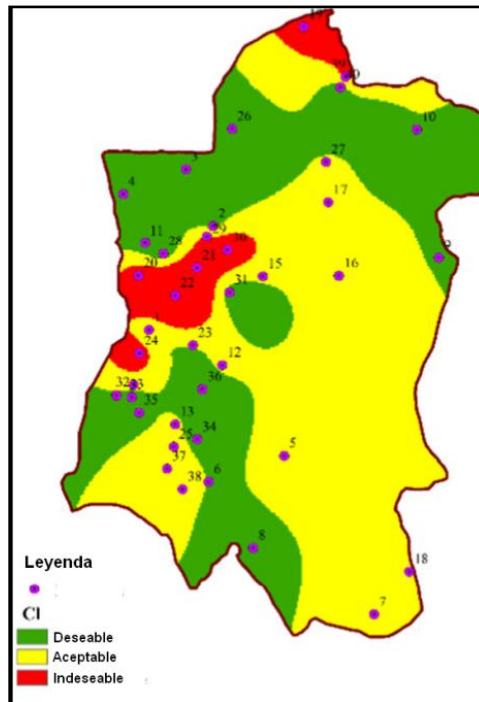


Figura 21. Fuzzy set realizado al análisis de Cl^- , para determinar la calidad de agua potable a un conjunto de muestras de agua subterránea en la mina de ciudad Ulsan, Korea. [26]

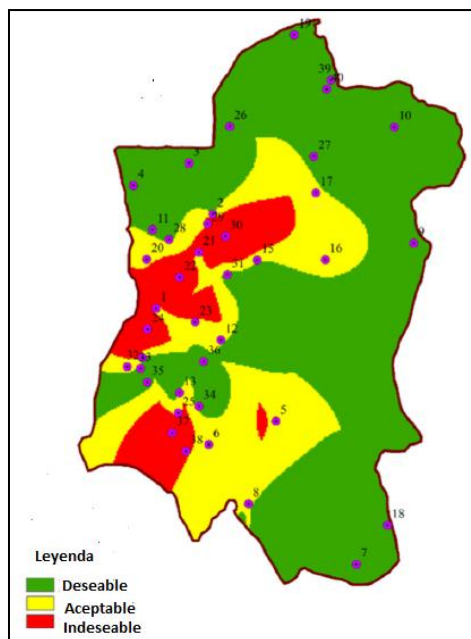


Figura 22. Mapa de calidad química final obtenido a partir del método estadístico Fuzzy Set, a partir de un conjunto de muestras de agua subterránea en la mina de ciudad Ulsan, Korea. [26]

VII. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo son presentados y discutidos los resultados suministrados por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) y por Montero (2006) los cuales especifican los parámetros fisicoquímicos, sólidos disueltos totales (SDT) y las especies químicas mayoritarias sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), cloruro (Cl^-), bicarbonato (HCO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) y nitrato (NO_3^-) presentes en las setenta y seis (76) muestras de aguas subterráneas captadas en la cuenca del río Palmar, Municipio Rosario de Perijá, estado Zulia. En el Apéndice A se muestran los datos de concentraciones en mg/L de las especies químicas mencionadas anteriormente.

Para alcanzar los objetivos de este trabajo de investigación, este capítulo se estructura en ocho (8) secciones; a saber: la primera sección, toma en cuenta la validación de los resultados que abarca el porcentaje del balance iónico, la equiparación entre la conductividad de campo frente a la conductividad teórica mediante una gráfica de tendencia y la relación de aniones frente a cationes; La segunda sección, corresponde a la caracterización hidrogeoquímica de las aguas a través del diagrama de Piper, diagrama de Schoeller y las figuras de Stiff, estas herramientas fueron elaboradas a partir del programa Rockworks 2005; La tercera sección toma en cuenta la variación de los parámetros fisicoquímicos y los sólidos disueltos totales (SDT); La cuarta sección muestra la variación de la concentración de los cationes mayoritarios Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} ; La quinta sección ilustra la variación de la concentración de los aniones mayoritarios HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} y NO_3^- ; la sexta sección consta de la elaboración de diferentes relaciones inter-elementales y diagramas de Gibbs que permiten la identificación de los diferentes procesos y factores que controlan la composición química de las aguas; La séptima sección consta de la evaluación de la calidad de las muestras de aguas subterráneas con la finalidad de establecer sus posibles usos, atendiendo a la normativa para la clasificación y control de la calidad de cuerpos de agua contenida en el Decreto N° 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995). Asimismo, se

empleó la herramienta estadística Fuzzy Set para la generación de mapas de calidad de agua basado en el Sistema de Información Geográfica ArcGIS 10.2, permitiendo conocer la distribución espacial de las especies y parámetros fisicoquímicos donde la calidad química del agua resultó ser excelente o tipo 1, muy buena o tipo 2 y aceptable o tipo 4. Para ello, se extrapolaron los límites o intervalos de algunos parámetros que determinan la calidad de las aguas, según Gaceta Oficial N° 5021, Decreto N° 883 publicada en el año 1995; Finalmente, la octava sección corresponde a la evaluación de la calidad del agua para riego empleando la relación de adsorción de sodio.

VII.1 Validación de resultados

La confiabilidad de los datos obtenidos se verifica mediante el cálculo del balance iónico así como del establecimiento de la relación entre la conductividad de campo y la conductividad teórica a 25 °C.

VII.1.1 Balance iónico

La ecuación para la determinación del balance iónico y los respectivos resultados obtenidos para cada muestra se presentan en el Apéndice B. Los valores del error porcentual del balance iónico iguales o menores al 10%, son considerados datos confiables desde el punto de vista geoquímico. ^[20] La figura 23 muestra de manera gráfica la distribución del error porcentual para las 76 muestras de aguas subterráneas, de las cuales 68 presentaron un error porcentual inferior al 10% lo que indica que los datos son confiables. Sin embargo las muestras MASEP-11, MASEP-36, MASEP-37, MASEP-39, MASEP-43, MASEP-44 y MASEP-74 presentaron valores de error porcentual del balance iónico superiores al límite establecido del 10%, los cuales corresponden al 17,74%, 12,49%, 14,60%, 13,27%, 13,43%, 18,58%, 21,02% respectivamente. Para dar explicación a los casos mencionados anteriormente, Montero (1996) sugiere que un error superior 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.

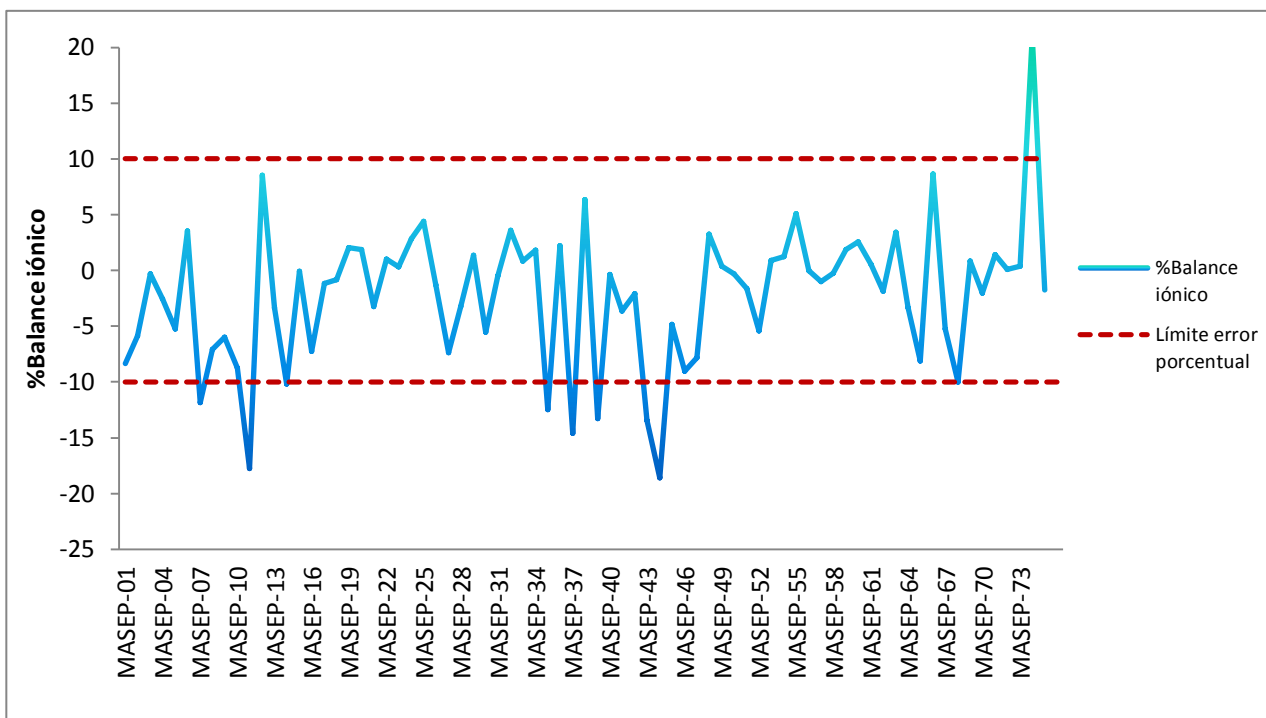


Figura 23. Balance iónico

VII.1.2 Relación entre la conductividad teórica frente a la conductividad de campo

Existe otra herramienta que permite validar los resultados de una investigación, estableciendo la relación existente entre la conductividad teórica y la conductividad de campo. El cálculo de la conductividad teórica para las setenta y seis (76) muestras de aguas se presenta en el Apéndice B

Asimismo, en la figura 24 se muestra el gráfico obtenido para la relación existente entre la conductividad teórica frente a la conductividad de campo. En este caso la regresión lineal arrojó una ecuación de la recta $Y = 1,36 \pm 0,03x - 148 \pm 48$ con un $R^2 = 0,97$. Esta pendiente está ligeramente por encima de la unidad y puede atribuirse a la capacidad de respuesta presentada por el electrodo ante la medición de la propiedad en muestras de elevadas conductividades. Por otro lado

Montero, (2006) señaló en su trabajo de investigación realizado en la misma zona de estudio, que a partir de conductividades superiores a los 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ocurren importantes desviaciones de la linealidad, con una pendiente distinta a la unidad, en relación a la conductividad teórica y la de campo. El mismo autor asume que probablemente a valores superiores a 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ocurra la formación de pares iónicos o asociaciones interiónicas complejas, debido a la alta fuerza iónica del medio, que llevan a la disminución de la movilidad iónica de las especies en solución, y por consiguiente a la respuesta de electrodo del conductímetro como consecuencia de la relación directa entre la conductividad y la concentración de los iones en solución. ^[53]

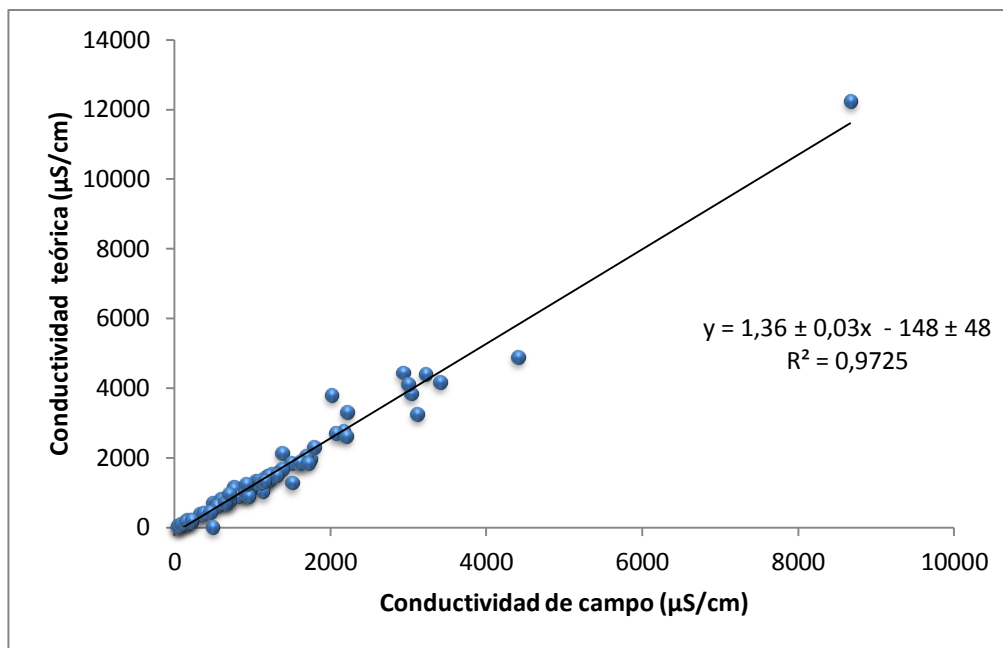


Figura 24. Conductividad teórica Vs Conductividad de campo

VII.1.3 Relación de aniones frente a cationes

La representación gráfica de la concentración de aniones en función de la concentración de cationes, expresadas en miliequivalentes por litro (meq/L) resulta ser una herramienta de validación, la cual al obtener una pendiente y coeficiente de correlación lineal (R^2) con valores menores o iguales a

uno (1), se puede señalar que la correspondencia entre las especies químicas es aceptable; mientras que, si el R^2 es menor o igual a uno (1), los errores analíticos resultan ser mínimos.

En ese sentido, en la figura 25 se muestra el gráfico de la concentración total (en meq/L) de las especies aniónicas en función de las catiónicas, la ecuación de la recta para esta gráfica toma la forma de $Y = 1,09 \pm 0,02x - 0,2 \pm 0,4$ lo cual refleja una excelente correlación lineal con un coeficiente de determinación $R^2 = 0,9832$. Estos resultados arrojan una buena correspondencia entre la correlación de los aniones frente a los cationes para las setenta y seis (76) muestras de aguas subterráneas, asimismo, indican una baja incidencia en los errores cometidos en las determinaciones realizadas. No obstante, existe un grupo de muestras con valores superiores a los 20 meq/L en aniones y cationes con ligera dispersión, quizás como consecuencia del aumento de la fuerza iónica y con ello de la presencia de especies cargadas no determinadas en este sentido. [53]

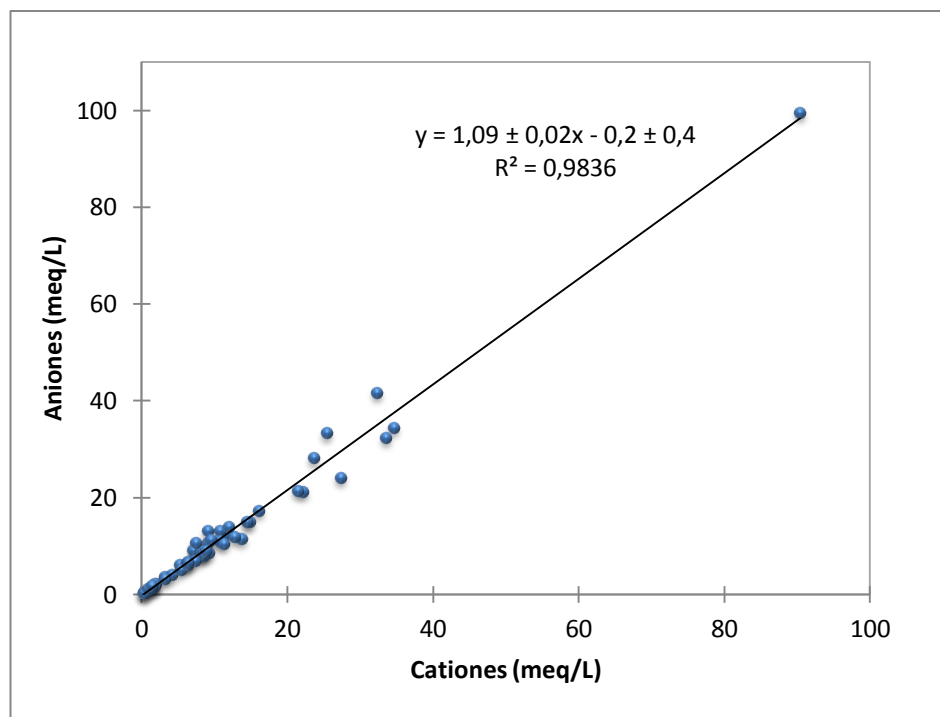


Figura 25. Aniones frente a Cationes

VII.2 Caracterización hidrogeoquímica

En esta sección se realiza la caracterización hidrogeoquímica de las muestras de aguas captadas en la cuenca del río Palmar, estado Zulia, con la finalidad de clasificar las facies hidrogeoquímicas presentes en la zona de estudio empleando como herramientas los diagramas de Piper y Schoeller. A su vez, se utilizaron las figuras de Stiff para conocer los subtipos de aguas.

VII.2.1 Diagrama de Piper, Schoeller y figuras de Stiff

El diagrama de Piper es una herramienta geoquímica que permite clasificar las aguas subterráneas y superficiales, de acuerdo a la composición química que revelan las especies mayoritarias presentes en las mismas. A su vez, con este diagrama se puede inferir posibles procesos involucrados o responsables de dicha composición, destacando los de mezclas de masas de agua, así como los de evolución hidrogeoquímica de las mismas. ^[16] Las concentraciones de las especies de interés fueron procesadas empleando el programa computacional para el procesamiento de datos RockWorks 2005 con el fin de construir el diagrama de Piper.

La figura 26 ilustra el diagrama de Piper obtenido para las setenta y seis (76) muestras de aguas subterráneas en la cuenca del río Palmar, permitiendo identificar cuatro (4) facies hidrogeoquímicas, a saber: $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ o $\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ y $\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$ o $\text{Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$. Cabe destacar que existe un predominio en la región de las aguas tipo $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$

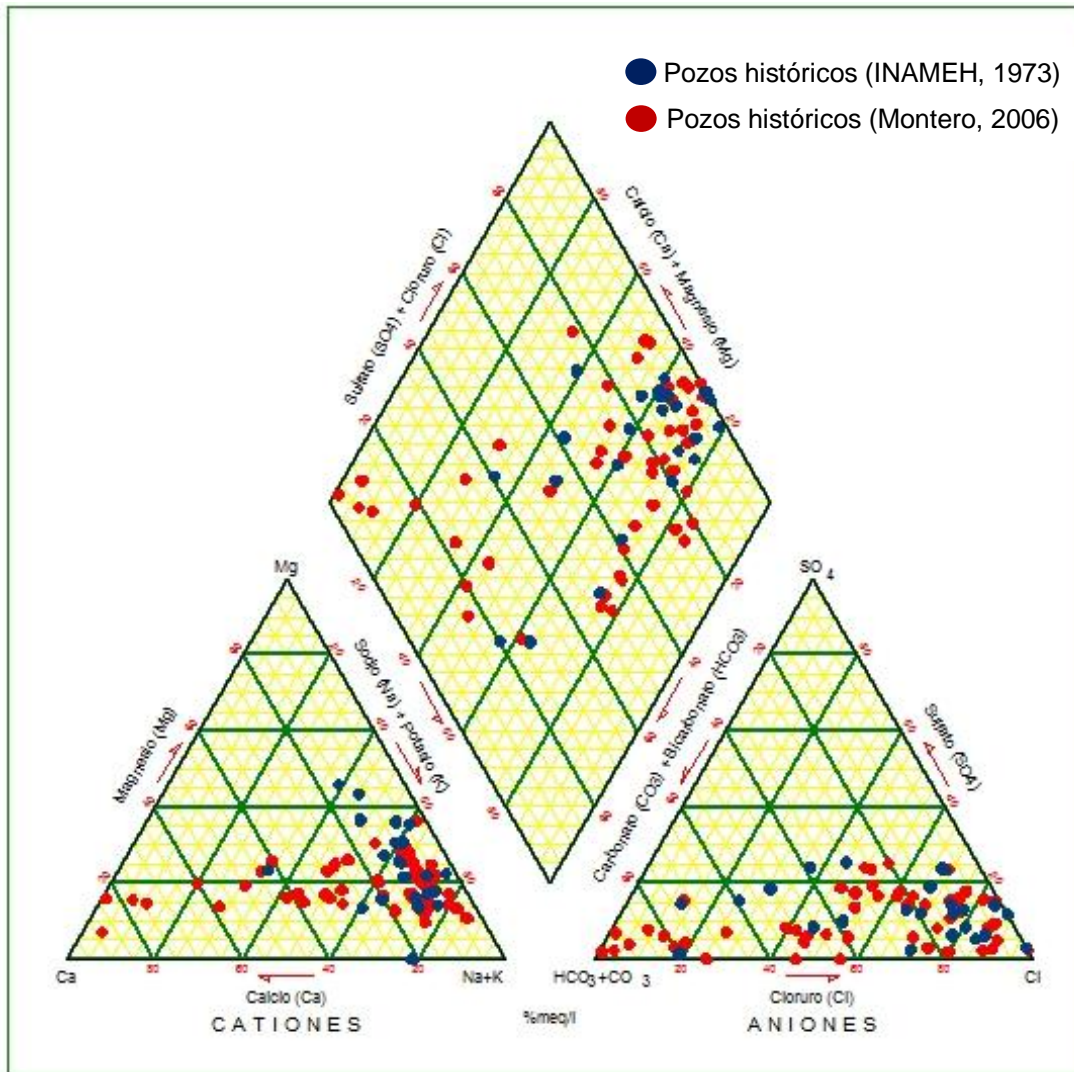


Figura 26. Diagrama de Piper obtenido para las muestras de aguas subterráneas.

Brahim (2015) señala que las aguas del tipo $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ son originadas debido a la presencia de aguas de origen marino, acumuladas durante eventos geológicos; [54] mientras que Rajesh et al. (2011) indican que estas aguas pueden también se formadas por la disolución de sales acumuladas en la superficie, y posteriormente lixiviadas al subsuelo durante importantes periodos de recarga. [43]

Las muestras que corresponden a cada tipo de agua son mostradas en el Apéndice C. En cuanto a su distribución, un 65,79% de las muestras resultaron ser de tipo $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$, 18,42% resultaron de tipo $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, un 6,58% del tipo $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$ y un 3,95% de las muestras son del tipo $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$. Asimismo, el

5,26% de las muestras restantes se ubicaron en una posición del diagrama de Piper en la cual se atribuía más de un tipo de agua, como lo son las muestras MASEP-08, MASEP-14 y MASEP-22 que se ubicó tanto en el tipo de agua $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ como en el tipo $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ y la MASEP-33 que se ubicó tanto en el tipo de agua $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}$ y $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$.

Asimismo, en el Apéndice C se ilustra el diagrama de Schoeller para el cual se clasificaron las aguas en diecisiete grupos (17) grupos, a partir del conjunto de datos obtenidos mediante la proyección de la concentración de los cationes y aniones en meq/L, estas clases son: clase 1 (C1), corresponde a las muestras MASEP-03, MASEP-04, MASEP-07, MASEP-08, MASEP-10 MASEP-12, MASEP-15, MASEP-21, MASEP-25, MASEP-26, MASEP-28, MASEP-30, MASEP-31, MASEP-32, MASEP-42, MASEP-43, MASEP-44, MASEP-45, MASEP-46, MASEP-49, MASEP-53, MASEP-54, MASEP-57, MASEP-62, MASEP-69, MASEP-71, MASEP-72 y MASEP-73; clase 2 (C2) correspondiente a las muestras MASEP-23, MASEP-34, MASEP-36, MASEP-40, MASEP-47, MASEP-50, MASEP-51, MASEP-55, MASEP-56, MASEP-60, MASEP-68 y MASEP-70

Seguidamente, la clase 3 (C3) corresponde a las muestras MASEP-09, MASEP-18, MASEP-37, MASEP-39, MASEP-52, MASEP-58; clase 4 (C4) correspondiente a las muestras MASEP-01, MASEP-19, MASEP-28, MASEP-67; clase 5 (C5) correspondiente a las muestras MASEP-24, MASEP-29, MASEP-33; clase 6 (C6) correspondiente a las muestras MASEP-17, MASEP-22, MASEP-14, MASEP-18, MASEP-59; clase 7 (C7) correspondiente a las muestras MASEP-11 y MASEP-20; clase 8 (C8) correspondiente a las muestras MASEP-48 y MASEP-64; clase 9 (C9) correspondiente a las muestras MASEP-27 y MASEP-65; clase 10 (C10) correspondiente a la muestra MASEP-00; clase 11 (C11) correspondiente a la muestra MASEP-02.

Finalmente, la clase 12 (C12) corresponde a la muestra MASEP-16; clase 13 (C13) correspondiente a la muestra MASEP-41; clase 14 (C14) correspondiente a la muestra MASEP-61; clase 15 (C15) correspondiente a la muestra MASEP-66; clase 16 (C16) correspondiente a la muestra MASEP-75; y finalmente clase 17

(C17) correspondiente a las muestras MASEP-35, MASEP-05, MASEP-06 y MASEP-13. La obtención de estas distintas clases apunta a la existencia de diferentes procesos y factores que pueden estar afectando la composición química de las aguas subterráneas.

Las muestras correspondientes a las clases C1, C2, C3, C6, C7, C8, C9 y C11 poseen una composición catiónica similar que se encuentra dominada por el catión Na^+ , no obstante el orden de abundancia de los cationes para las clases C1, C2, C6 y C9 es el siguiente: $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. En cuanto a las clases C3, C7, C8 y C11 el orden de abundancia de las especies catiónicas resulta: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, mientras que para las clases C4, C10, C12, C14, C15 y C16 el ión dominante es el Ca^{2+} ; sin embargo el orden de abundancia para las clases C4, C10 y C14 resulta: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ y para las clases C12, C14 y C15 es $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. Para la clase C17 no fue posible realizar el orden de abundancia de los cationes ya que en el diagrama de Schoeller no fue posible ubicar los puntos correspondientes a cada especie.

Por su parte, el orden de abundancia de las especies aniónicas para las muestras pertenecientes a las clases C1, C2, C3, C5, C8, C9, C10 y C13 se encuentra dominadas por el anión Cl^- ; sin embargo, el orden de abundancia varía entre estas clases de la siguiente forma: $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$, para las clases C1, C3, C5, C10 y C13; mientras que las especies aniónicas para las clases C2 y C8 corresponde al orden $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$. Asimismo, para la clase C9 el orden de las especies aniónicas representadas en el diagrama de Schoeller es $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$.

Las muestras pertenecientes a las clases C4, C6, C11, C12 y C16 poseen el siguiente orden de abundancia en cuanto a especies aniónicas $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$; mientras que las muestras correspondientes a las clases C7, C14 y C15 poseen una composición aniónica dominada por el HCO_3^- , seguido del SO_4^{2-} y finalmente el Cl^- . En el Apéndice C se resume la clasificación obtenida a partir del diagrama de Schoeller, el cual permite identificar las facies hidrogeoquímicas presentes en las muestras de aguas subterráneas.

Para las muestras de agua MASEP-13 y MASEP-74 que se encuentran en la clasificación C17 no fue posible determinar las facies hidrogeoquímicas ya que en el diagrama de Schoeller no se apreciaban los puntos para determinar el tipo de agua correspondiente.

En general, la clasificación de las aguas queda comprendida en los siguientes porcentajes: 69,74% de las muestras resultaron ser $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$, 11,84% $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, 11,84% $\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, 3,95% $\text{Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$, 1,32% $\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$; finalmente, el 1,32% restante corresponde a la MASEP-13 la cual no fue posible realizarle una clasificación. Por lo tanto mediante el diagrama de Schoeller fue posible identificar 5 tipos de aguas en la zona de estudio.

Por su parte, el análisis de las figuras de Stiff (Apéndice C) permitió clasificar los subgrupos pertenecientes a los tipos de aguas principales ya identificados. En el mismo Apéndice se encuentra la tabla que ilustra el subtipo de agua obtenido a partir de esta herramienta.

VII.3 Variación de los parámetros fisicoquímicos y los sólidos disueltos totales (SDT)

En esta sección son interpretados los resultados suministrados por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) y por Montero (2006) a través de cajas gráficas que permiten determinar el comportamiento y variabilidad de los mismos. Para ello, fue utilizado el programa STATISTICA 10, el cual permitió determinar en la caja gráfica el cuartil inferior (25%) y superior (75%), así como el valor máximo y mínimo de la distribución, la mediana, los valores alejados de la distribución y los anómalos de los datos obtenidos para cada parámetro o especie analizada.

VII.3.1 pH

El análisis estadístico del pH para las setenta y seis (76) muestras de aguas subterráneas, se obtuvo mediante la construcción de una caja gráfica que se ilustra en la figura 27. Este parámetro presenta una distribución normal con una

mediana de 6,28 unidades de pH, con un valor mínimo de 4,6 y un valor máximo de 7,8 unidades de pH, sin presentar valores anómalos.

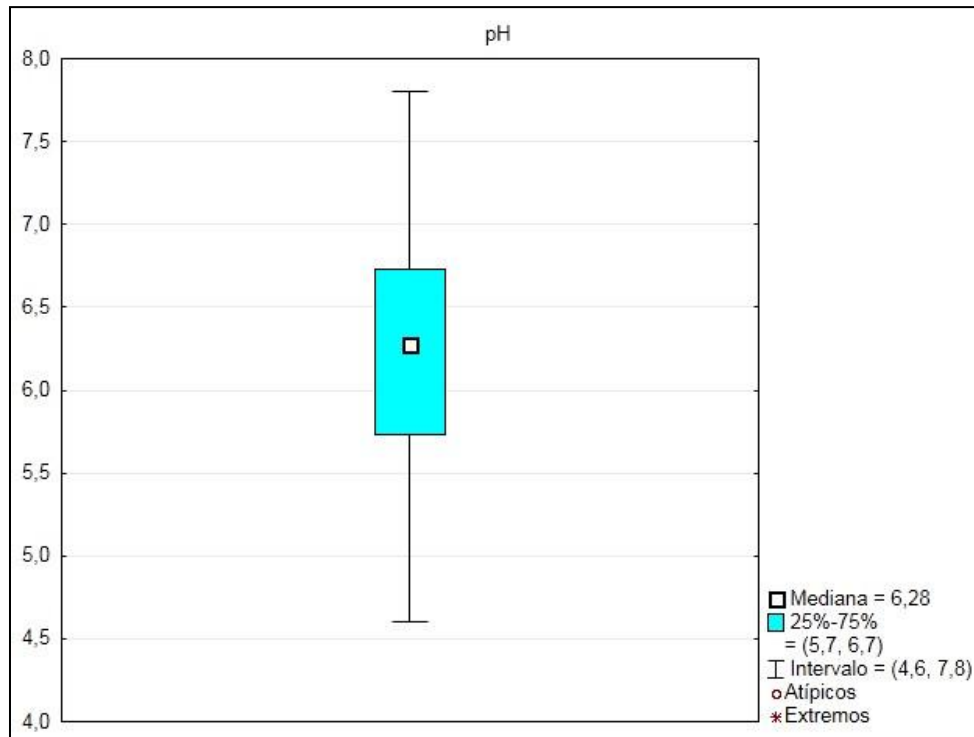
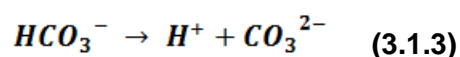
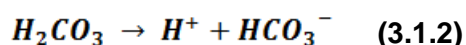
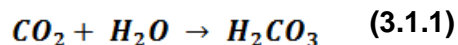


Figura 27. Caja gráfica obtenida para el pH.

Por su parte, Yanes (1997) propone una clasificación de acuerdo al valor de pH que presentan las aguas subterráneas, en este sentido, se pueden clasificar como ligeramente ácidas, aquellas que presentan un valor entre 6,4 y 7,1 unidades de pH; ligeramente alcalinas, para valores de pH que se encuentren entre 7,1 y 7,6; alcalinas para aquellas aguas que presentan valores de pH dentro del intervalo 7,6 y 8,2 unidades y finalmente la clasificación muy alcalinas para aquellas aguas cuyo valor del pH se localizan dentro del intervalo 8,2 y 10,9 unidades. [55]

De acuerdo a esta clasificación y en función a los valores de pH obtenidos para las diferentes muestras de aguas subterráneas que se muestran en el Apéndice A se obtuvo que el 40,79% de las muestras resultaron ser ligeramente ácidas; el 6,58% resultaron ser ligeramente alcalinas; mientras que para el 52,63% restante, se puede inferir que las aguas entran en la clasificación ácidas debido al intervalo de pH asociado a las mismas (4,60-6,33)

Por su parte, uno de los principales factores que controla el pH de los cuerpos hídricos, es la interacción del CO₂ de la atmósfera con el agua, produciendo ácido carbónico (H₂CO₃), el cual pasa a formar parte rápidamente del equilibrio ácido-base en el que participan las especies carbonatadas presentes en el agua. Estas reacciones son descritas mediante las ecuaciones 3.1, 3.1.2 y 3.1.3 mostradas a continuación:



Asimismo, Nagarajan et al. (2006) propone que el aporte de HCO₃⁻ y H⁺ también puede estar controlado por la actividad antrópica que ocasiona un descenso del pH, producto de la oxidación de la materia orgánica, aportando grandes concentraciones de HCO₃⁻ y H⁺ al medio. [41]

VII.3.2 Conductividad

En cuanto a la conductividad, la caja gráfica que representa este parámetro, se ilustra en la figura 28, en la cual se obtuvo una distribución cuya mediana es de 950 μS/cm, así como un intervalo mínimo y máximo entre 37 y 2930 μS/cm, respectivamente. Cabe destacar que se exhiben valores anómalos correspondientes a las muestras MASEP-34, MASEP-35, MASEP-36, MASEP-56, MASEP-60, respectivamente. Asimismo, la muestra MASEP-55 presenta el valor más extremo de conductividad (8670 μS/cm).

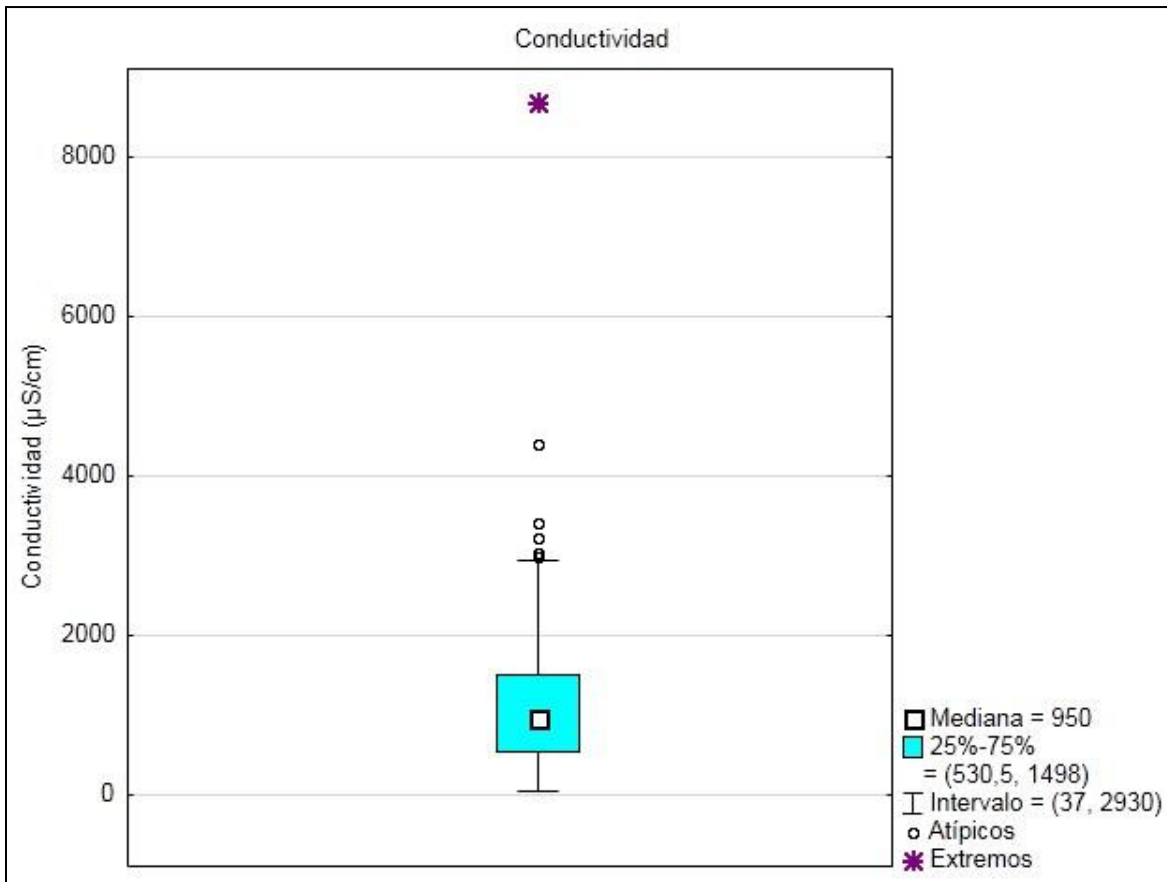


Figura 28. Caja gráfica obtenida para la conductividad.

La presencia de especies iónicas cargadas hace que una solución sea conductora, por lo que a medida que la concentración de iones incrementa, de esta misma manera aumenta el valor de la conductividad de la solución. De este modo, el valor de conductividad es indicativo de la concentración de iones presentes en solución. [20]

VII.3.3 Sólidos disueltos totales (SDT)

La caja gráfica mostrada en la figura 29, construida para los sólidos disueltos totales (SDT), permite indicar que este parámetro tiene un valor de fondo de 634 mg/L, así como un intervalo mínimo y máximo menor al límite de detección (LD) y 1802 mg/L, respectivamente. Asimismo, se exhiben valores anómalos correspondientes a las muestras MASEP-34, MASEP-35, MASEP-36, MASEP-52, MASEP-60, MASEP-64. Por su parte, la muestra MASEP-55 representa el valor

más extremo en cuanto a la concentración de los sólidos disueltos totales (5620 mg/L).

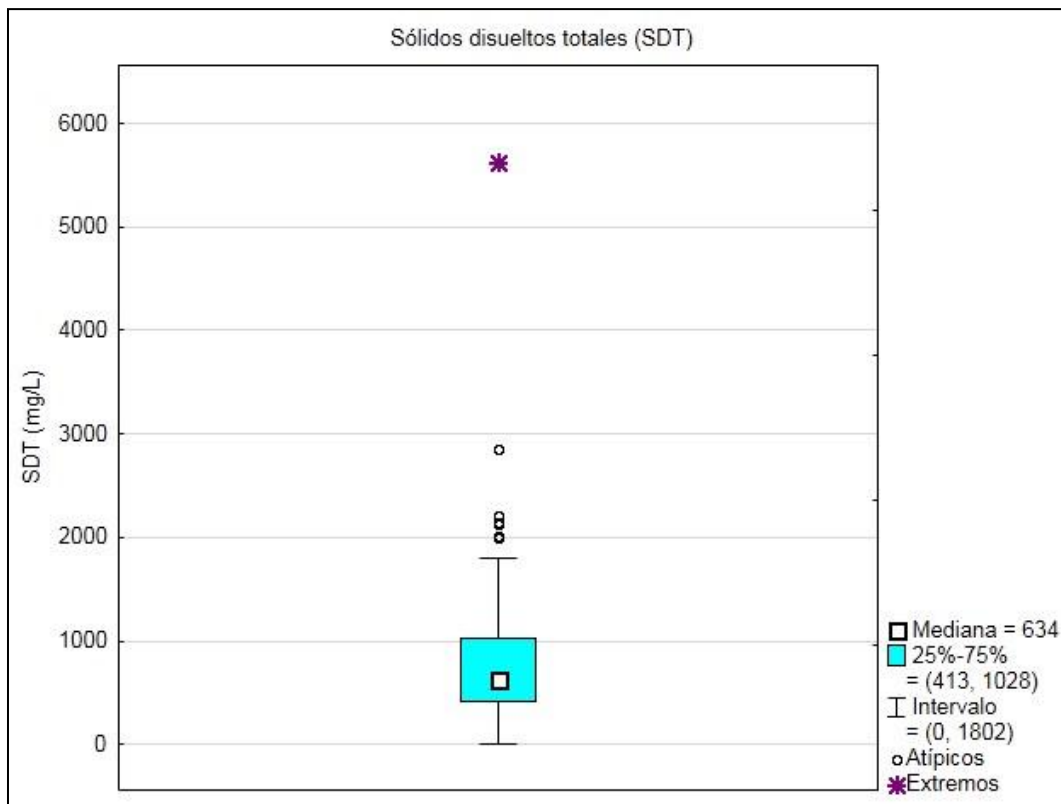


Figura 29. Caja gráfica obtenida para los sólidos disueltos totales.

Los valores de los sólidos disueltos totales (SDT) de las muestras que se ilustran en el Apéndice A permiten clasificar el 73,68% de las muestras de aguas en aguas tipo dulce, debido a que sus concentraciones son inferiores a 1000 mg/L de SDT, mientras que el 26,32% restante se clasifican como aguas salobres, debido a que la concentración de SDT son mayores a 1000 mg/L pero inferiores a los 10000 mg/L. [3]

VII.4 Variación de la concentración de los cationes mayoritarios Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺

Seguidamente se discute la variación en las concentraciones y el comportamiento estadístico de los cationes Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺. En este orden de ideas, la figura 27 muestra la variación en las concentraciones de los cationes presentes en las aguas subterráneas en la zona de estudio; nótese una marcada abundancia del Na⁺ con respecto a los demás cationes. Asimismo, se puede observar un comportamiento parcialmente simétrico entre los cationes Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺.

Así mismo, se puede observar en la figura 30 que el K⁺ presenta las concentraciones más bajas de todas las especies químicas determinadas, Hem (1985) señala que este comportamiento es consecuencia de la fuerte tendencia del K⁺ a reincorporarse dentro de los productos sólidos de la meteorización, como minerales de arcilla, el cual según la literatura citada, se manifiesta entre los minerales más abundantes presentes en la zona de estudio.

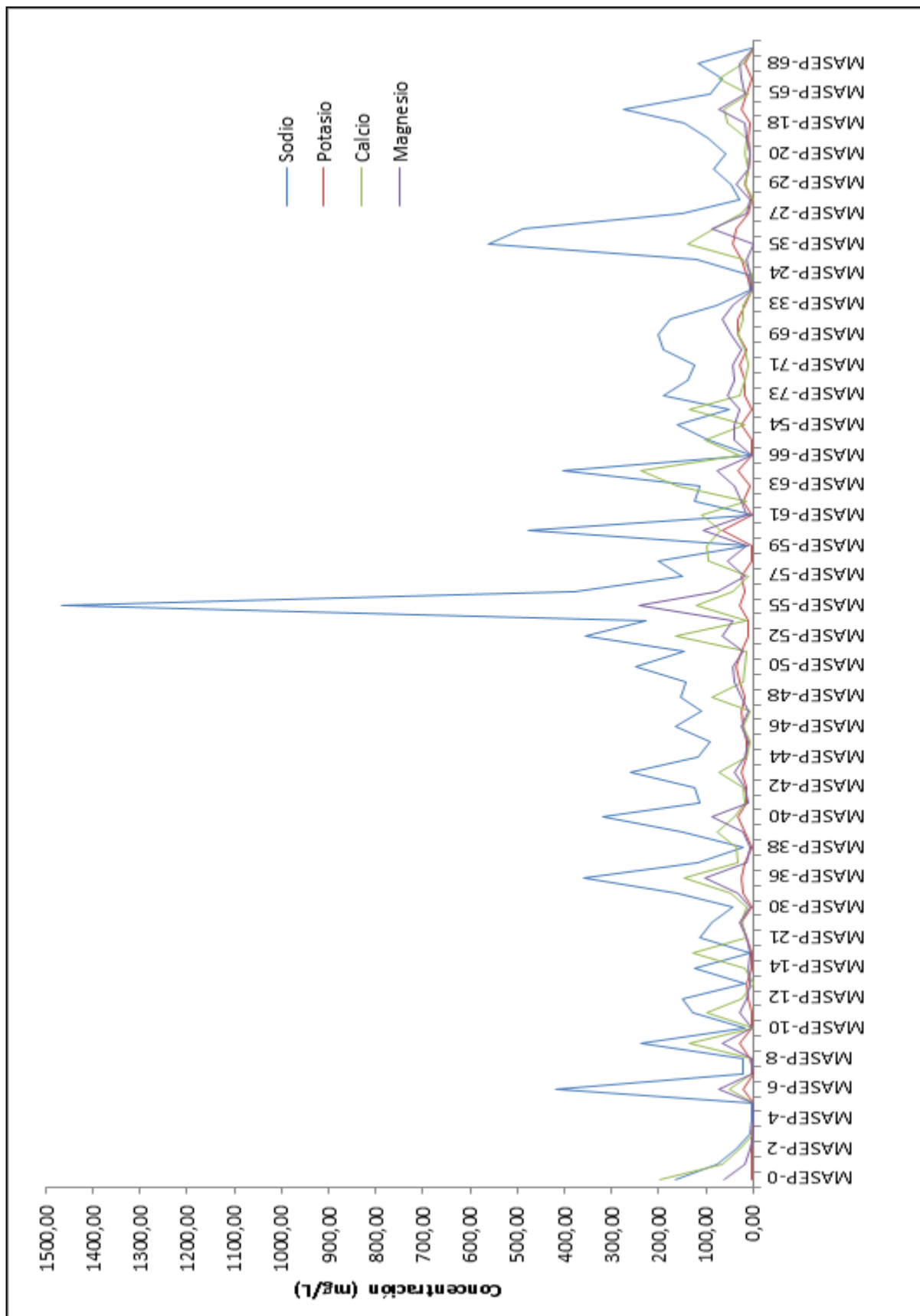


Figura 30. Representación gráfica de la concentración de los cationes Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺ determinados en la zona de estudio

Seguidamente son discutidas las cajas gráficas obtenidas para las especies catiónicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}

VII.4.1 Sodio (Na^+)

La caja gráfica construida para el catión Na^+ mostrada en la figura 31, permite señalar una mediana de 121 mg/L, así como un intervalo mínimo y máximo de 1 mg/L y de 378 mg/L respectivamente. Sin embargo, se muestran valores anómalos con respecto a las muestras MASEP-06, MASEP-34, MASEP-35, MASEP-60, MASEP-64. Asimismo, se exhibe un valor extremo de concentración de sodio para la muestra MASEP-55 (1465 mg/L)

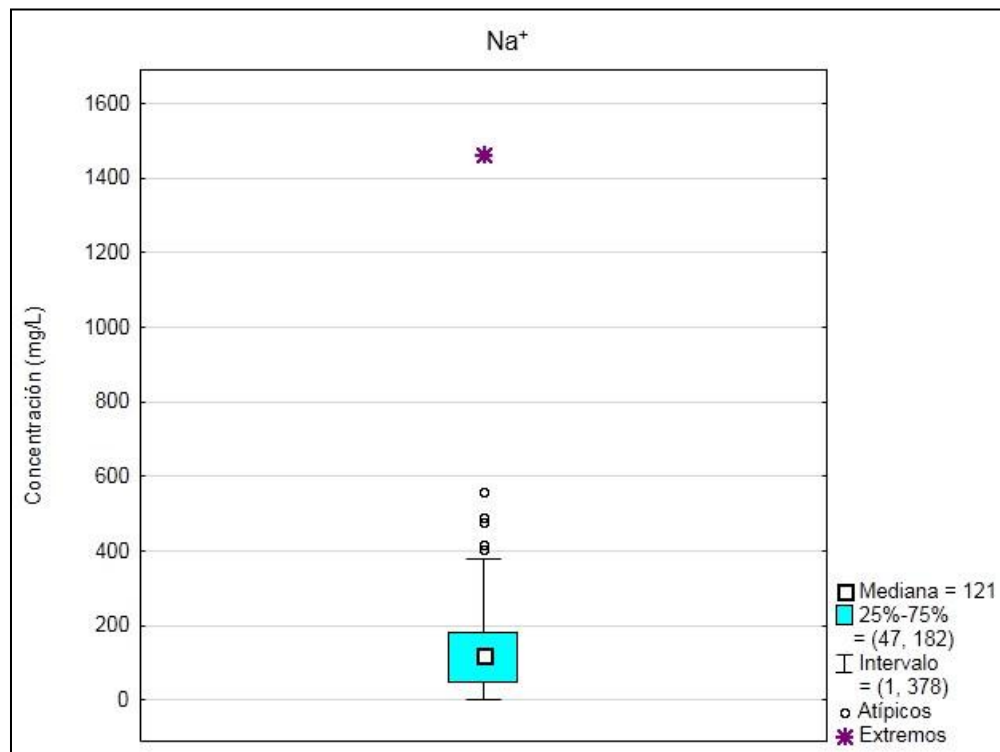


Figura 31. Caja gráfica obtenida para la concentración de sodio.

Las principales fuentes de sodio vienen dadas por procesos de meteorización de rocas ígneas, durante el proceso de evapotranspiración, intercambio iónico, posible aporte atmosférico e incluso, a causa de actividades antrópicas. [20][56]

La presencia de esta especie química en la zona de estudio podría estar asociada principalmente a la interacción agua-roca, mediante el proceso de intercambio iónico con las arcillas debido a que esta especie posee alta solubilidad y es afectado principalmente por el intercambio catiónico. ^[16] Por su parte, Montero (2006) señala que el Na⁺ también puede estar asociado a las aguas fósiles de origen marino.

Asimismo, el Na⁺ es la especie catiónica dominante en la zona de estudio, debido a que presenta las mayores concentraciones en las aguas subterráneas, es decir, en el 87% de la totalidad de las muestras, esta especie química predomina con respecto a los demás cationes.

VII.4.2 Potasio (K⁺)

Para el caso del potasio, según la caja gráfica representada en la figura 32, se obtuvo una mediana de 15 mg/L, así como un intervalo mínimo y máximo de concentraciones que está entre 0,2 mg/L y 43 mg/L, respectivamente. Asimismo, se exhibe un valor anómalo de concentración del K⁺ correspondiente a la muestra MASEP-60. Según Porras *et al.* (1985) concentraciones de K⁺ por encima de 10 mg/L pueden ser en ocasiones indicio de contaminación por vertidos de aguas residuales.

El K⁺ al igual que el Na⁺ puede ser liberado principalmente por la meteorización de las rocas que contienen feldspatos y otros silicatos ^[16] o pudiesen provenir del intercambio catiónico a través de las arcillas. Sin embargo, el aporte del K⁺ es menor comparado al Na⁺, por presentar una mayor estabilidad mineral y una fuerte tendencia a ser reincorporado en los productos sólidos de meteorización. ^[15]

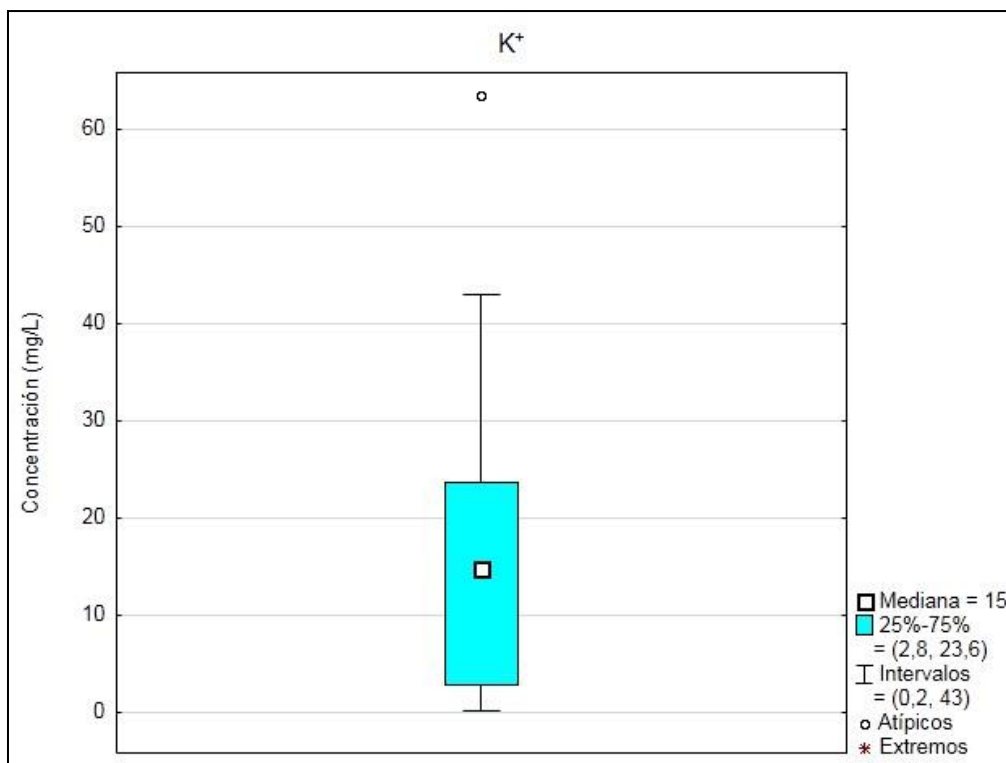


Figura 32. Caja gráfica obtenida para la concentración de potasio.

Por otro lado, en la literatura señalan que el ion K⁺ puede ser usado como un trazador de actividad antrópica, ya que ha sido demostrada la presencia de este ión en zonas donde se desarrollan actividades agrícolas y ganaderas; en ese sentido, considerando que dichas actividades son realizadas en la zona de estudio, explica la presencia de los valores anómalos obtenidos, como consecuencia del uso de fertilizantes durante las actividades agrícolas, propias de la zona de estudio. ^[16]

VII.4.3 Calcio (Ca²⁺)

La caja gráfica que representa el análisis estadístico para la concentración de calcio se ilustra en la figura 33; nótese que el valor de la mediana es de 22 mg/L, presenta asimetría negativa con un intervalo de concentración mínimo y máximo de 0,3 mg/L y 160,8 mg/L, respectivamente. Asimismo, se reconocen valores anómalos representados por las muestras MASEP-00, MASEP-52 y MASEP-64.

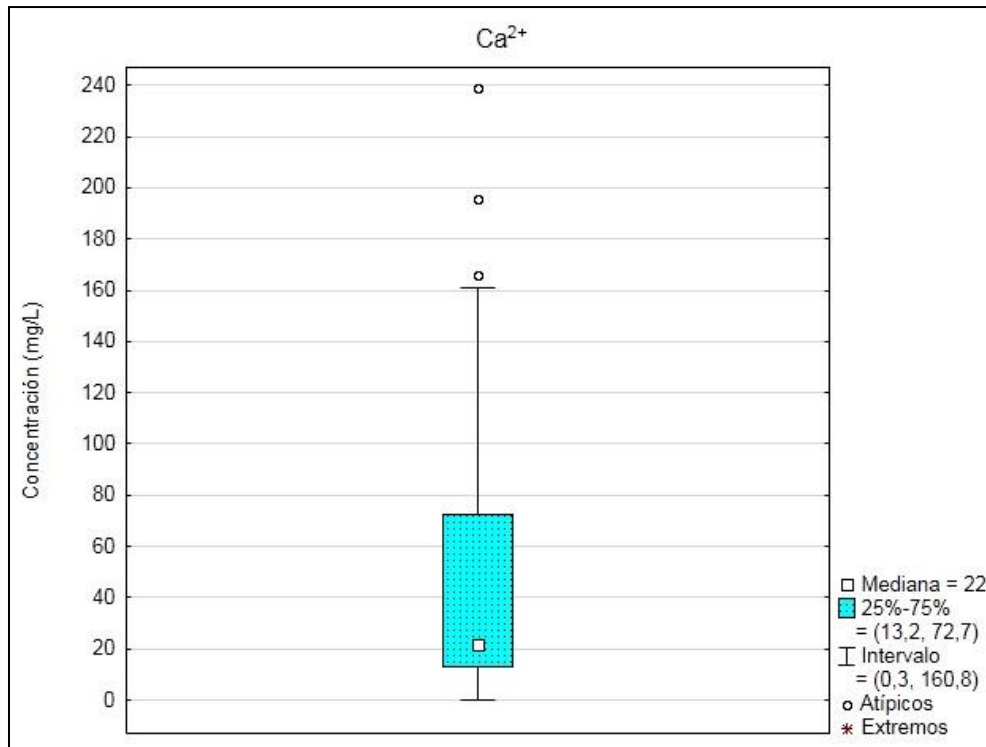


Figura 33. Caja gráfica obtenida para la concentración de calcio.

La presencia del ión Ca^{2+} en la cuenca del río Palmar, podría estar principalmente asociada a la hidrólisis de silicatos y aluminosilicatos como plagioclasas. Asimismo, en la literatura reportan que el Ca^{2+} es más abundante en las aguas subterráneas con respecto al Mg^{2+} debido a que los minerales con contenido de Mg^{2+} se disuelven más lentamente en comparación con los que contienen Ca^{2+} , además de haber una mayor disponibilidad de minerales con contenido cálcico que magnésico. ^[16]

VII.4.4 Magnesio (Mg^{2+})

De acuerdo a la caja gráfica construida para el Mg^{2+} , representada en la figura 34, esta presenta una asimetría negativa con una mediana de 22 mg/L, así como un intervalo mínimo y máximo de concentraciones menor al límite de detección (LD) y 88 mg/L, respectivamente. Asimismo, se observan valores anómalos correspondientes a las muestras MASEP-36 y MASEP-60, y un valor extremo que corresponde a la MASEP-55 (241,71 mg/L)

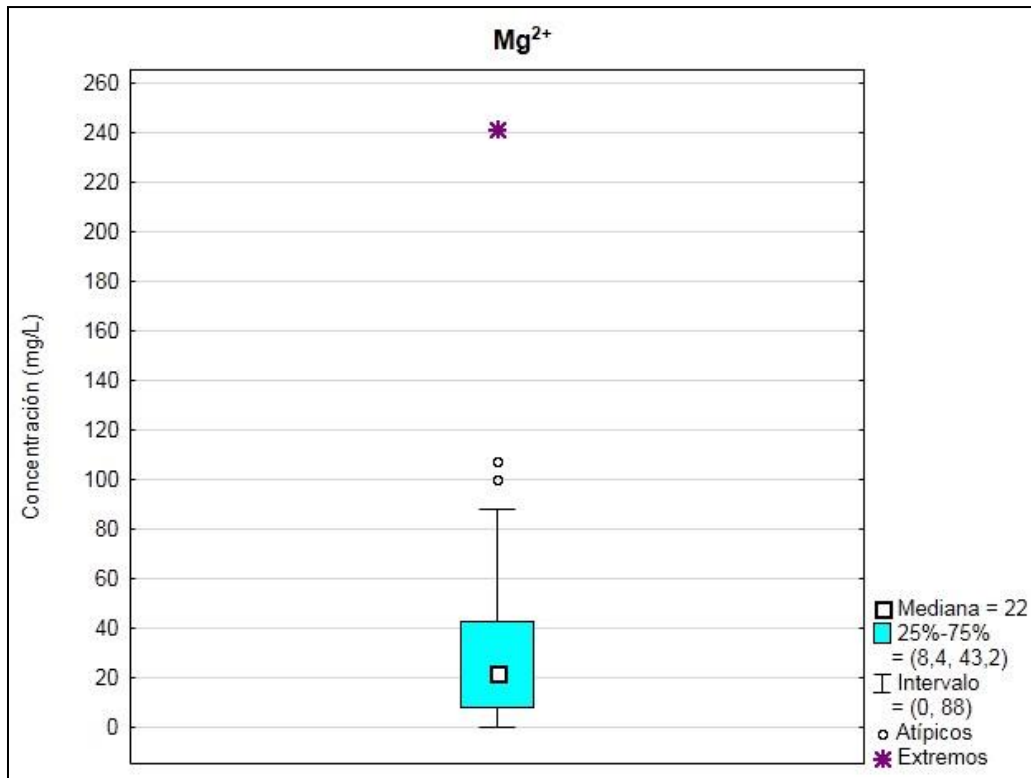


Figura 34. Caja gráfica obtenida para la concentración de magnesio.

Asimismo, de forma general, las fuentes de aporte del ion Mg^{2+} a las aguas subterráneas viene dado por la disolución de carbonatos, silicatos, aluminosilicatos o al proceso de intercambio iónico. [54]

VII.5 Variación de la concentración de los aniones mayoritarios HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} y NO_3^-

La variación en la concentración de los aniones mayoritarios, en general es observada en la figura 35. Los aniones que se encuentran presentes en la zona de estudio son principalmente el Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y en menor proporción el NO_3^- .

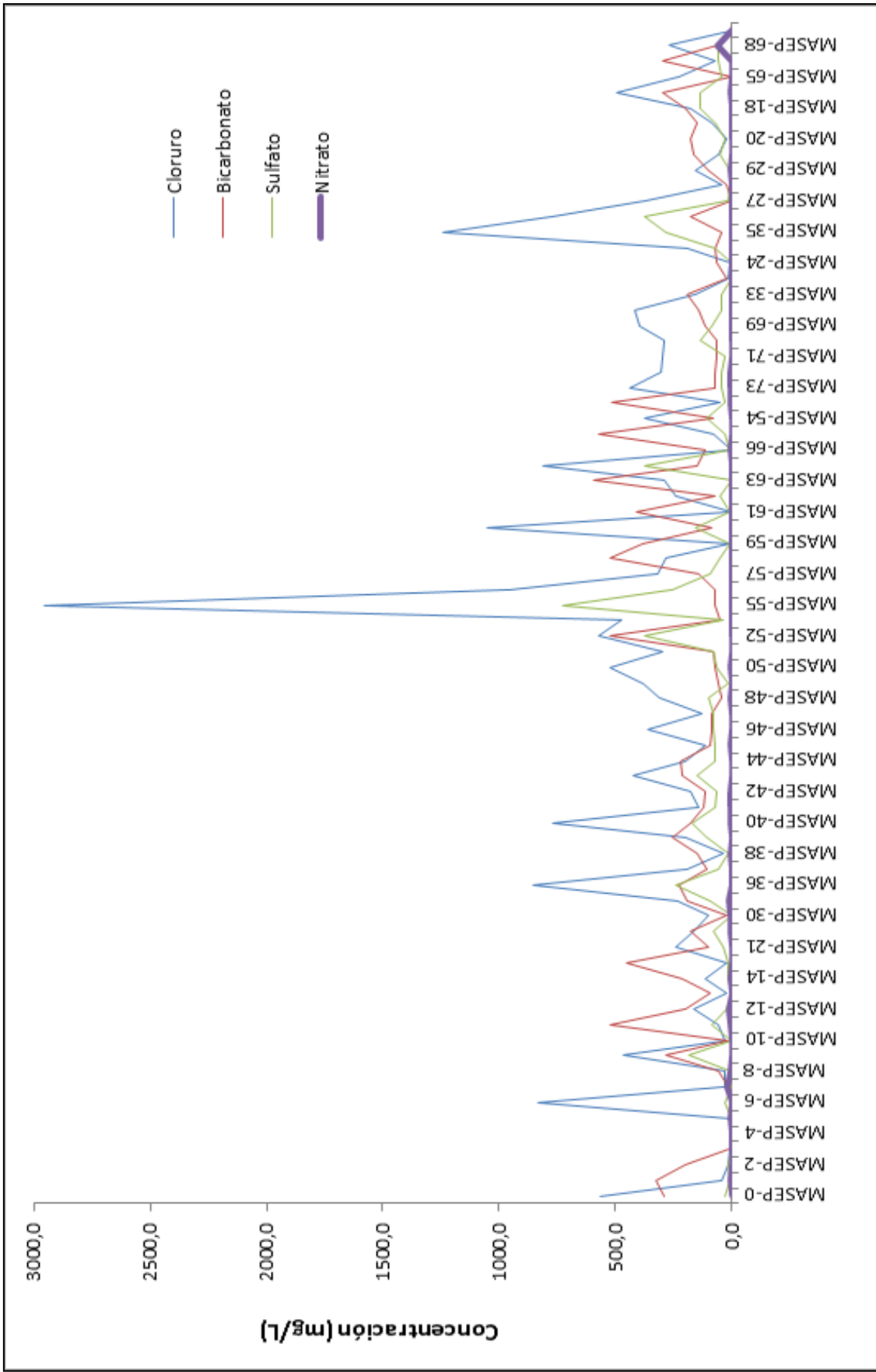


Figura 35. Representación gráfica de la concentración de los aniones Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ determinados en la zona de estudio

Seguidamente son discutidas las cajas gráficas obtenidas para las especies aniónicas Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y NO_3^-

VII.5.1 Cloruro (Cl^-)

La caja gráfica que representa el análisis estadístico obtenido para esta especie se ilustra en la figura 36, esta arroja una mediana de 195 mg/L con un intervalo de concentración mínimo y máximo de 1 mg/L hasta 857 mg/L. Por su parte, para esta especie se exhiben valores anómalos correspondientes a las muestras MASEP-35, MASEP-56 y MASEP-60. Asimismo, se obtuvo un valor extremo representado por la muestra MASEP-55 (2957 mg/L)

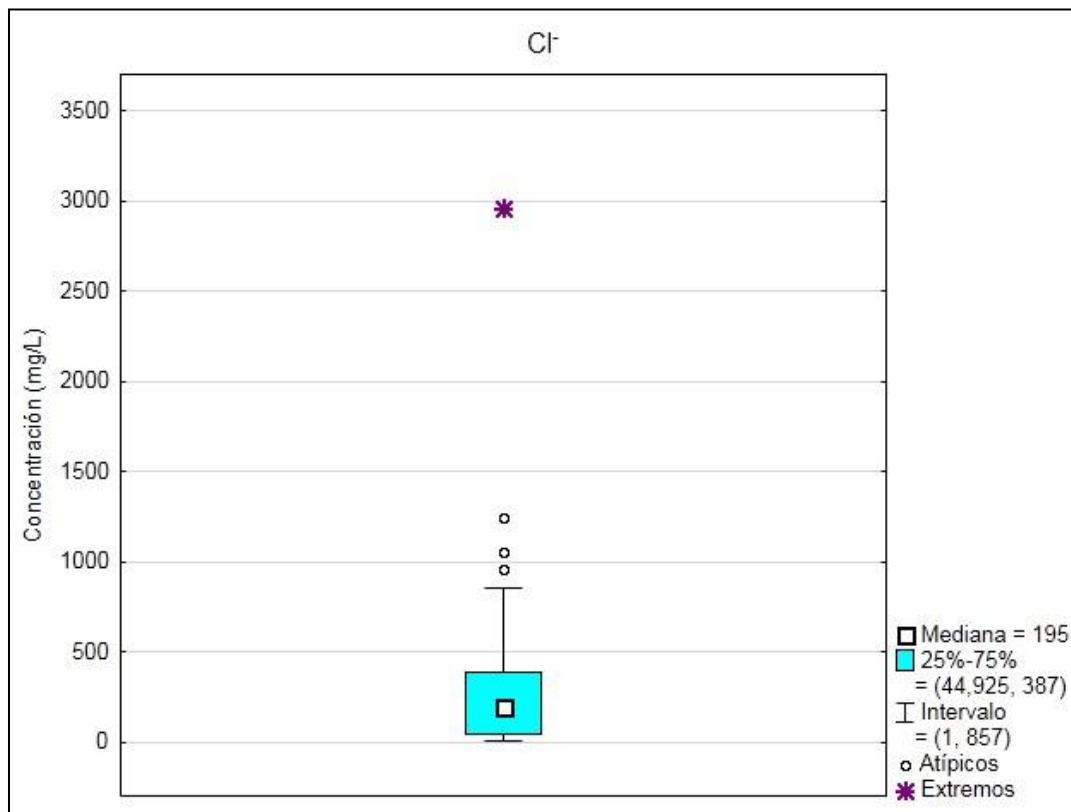


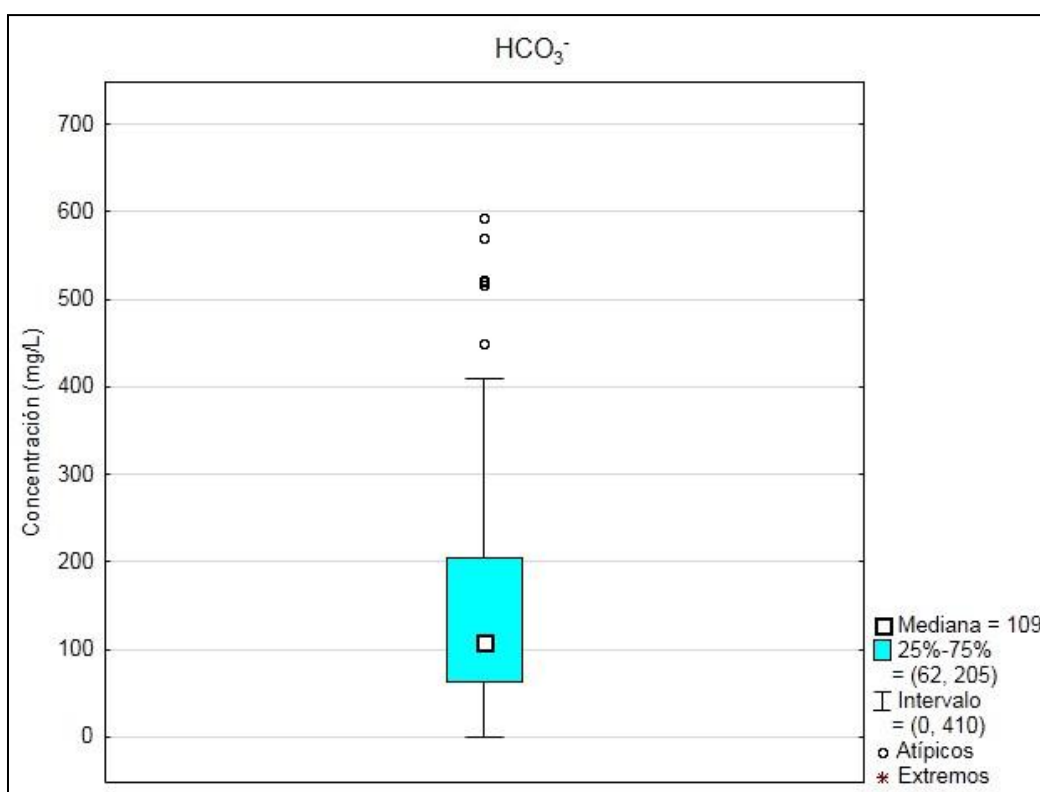
Figura 36. Caja gráfica obtenida para la concentración de cloruro.

El ión Cl^- resulta ser el anión predominante y la presencia de esta especie en las aguas subterráneas puede atribuirse a la presencia de aguas connatas, sin descartar el origen atmosférico en algunos sectores. Asimismo, en la literatura indican que la presencia de este ión en las aguas subterráneas está asociado a la

disolución de de rocas evaporíticas y rocas de origen marino y en menor medida, a la meteorización de rocas ígneas y metamórficas. [16]

VII.5.2 Bicarbonato (HCO_3^-)

La caja gráfica obtenida para esta especie se ilustra en la figura 37, obsérvese una asimetría negativa con una mediana de 109 mg/L y un intervalo de concentración mínimo y máximo menor al límite de detección (LD) a 410 mg/L respectivamente. Por su parte, se obtuvieron valores anómalos correspondientes a las muestras MASEP-11, MASEP-16, MASEP-52, MASEP-58, MASEP-63, MASEP-67 y MASEP-75.



.Figura 37. Caja gráfica obtenida para la concentración de bicarbonato.

Cabe destacar, que el ion bicarbonato es el segundo anión dominante en las aguas subterráneas de la zona de estudio, por lo que este se encuentra presente en un segundo tipo de la cuenca del río Palmar. El aporte de esta especie química en dicha zona de estudio puede estar asociada a la presencia de carbonatos,

Rajesh *et al.* (2011) señalan que el agua meteórica infiltrada está saturada con respecto al CO_2 disuelto, cuyo equilibrio con H_2O , conlleva a la formación de HCO_3^- en el agua subterránea al interactuar con los minerales presentes. [41]

VII.5.3 Sulfato (SO_4^{2-})

La caja gráfica que representa el análisis estadístico para el SO_4^{2-} se muestra en la figura 38, para esta especie se obtuvo una mediana de 46 mg/L y un intervalo de concentración mínimo y máximo menor al límite de detección (LD) hasta 183 mg/L, respectivamente. Se exhiben valores anómalos correspondientes a las muestras MASEP-35, MASEP-36 y MASEP-56, así como también valores extremos representados por las muestras MASEP-34, MASEP-52, MASEP-55 y MASEP-64.

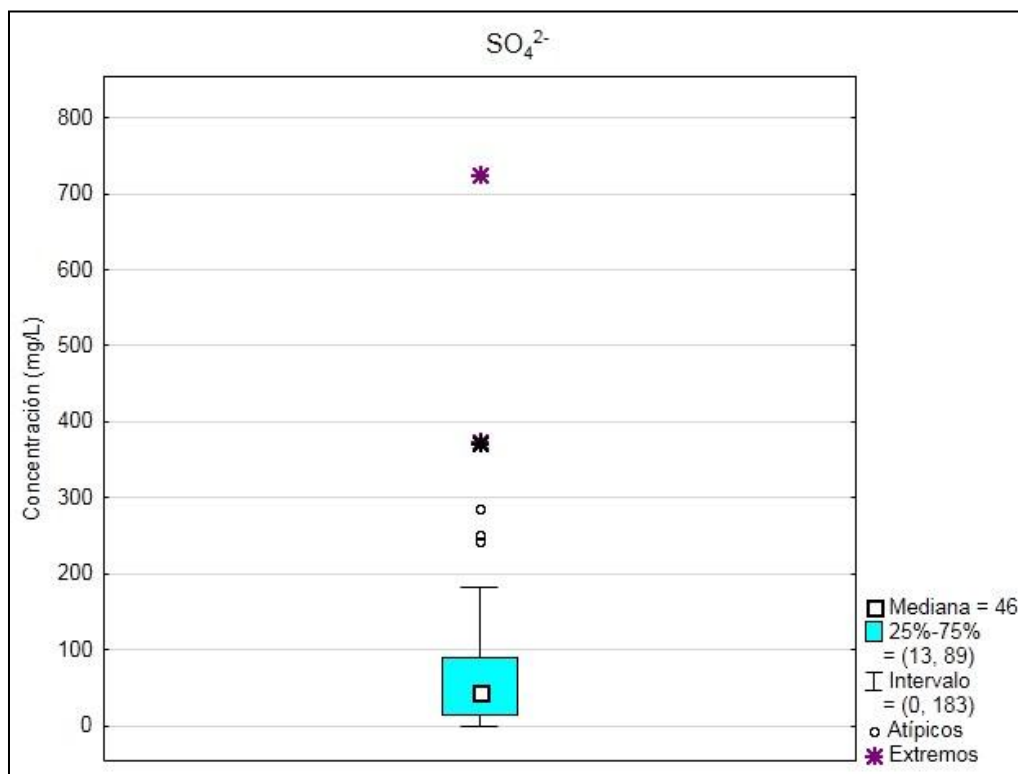


Figura 38. Caja gráfica obtenida para la concentración del sulfato.

El SO_4^{2-} puede ser originado por varios procesos, entre ellos se encuentra la presencia de aguas connatas de origen marino y por la desorción de SO_4^{2-} de los sedimentos. No obstante, no es descartable que las actividades agropecuarias

realizadas en la región, a través del uso de fertilizantes, contribuya con la presencia de esta especie iónica en las aguas subterráneas de la cuenca del río Palmar, estado Zulia. [57]

VII.5.4 Nitrato (NO_3^-)

La caja gráfica obtenida para el ión NO_3^- se ilustra en la figura 39, para esta especie se obtuvo una mediana menor al límite de determinación (LD) con un intervalo de concentración mínimo y máximo menor al límite de determinación (LD) hasta 1,1 mg/L respectivamente. Asimismo, se exhiben valores atípicos correspondientes a las muestras MASEP-05, MASEP-08, MASEP-42, MASEP-48, MASEP-66, MASEP-75 y valores extremos que corresponden a las muestras MASEP-07, MASEP-12, MASEP-30, MASEP-32, MASEP-40 y MASEP-68.

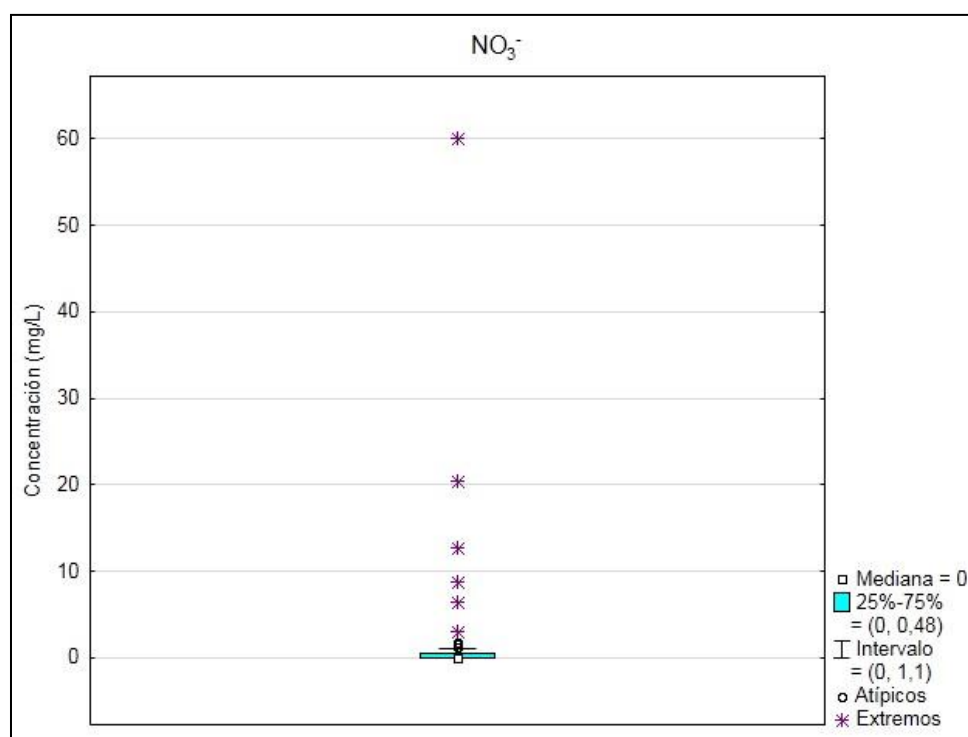


Figura 39. Caja gráfica obtenida para la concentración del nitrato.

Elhatip et al. (2003), Jin et al. (2004), Gardner y Vogel (2005) y Tarits et al. (2006) señalan que la lixiviación de NO_3^- hacia las aguas subterráneas, ocurre durante los trabajos agropecuarios y por el vertido de aguas servidas. [58][59][60][61] En ese sentido, las altas concentraciones de NO_3^- presentes en algunas muestras de

agua pudieran estar asociadas a las actividades agropecuarias realizadas en la zona. Por otro lado, de acuerdo a Jin et al. (2004), aguas con valores superiores a 10 mg/L son consideradas como tóxicas, lo que permite apuntar hacia la existencia de aguas contaminadas en la región bajo estudio. ^[59] En el Apéndice A se muestran los valores de concentración obtenidos para esta especie química.

VII.6 Relaciones iónicas

En esta sección se presentan una serie de relaciones iónicas que permiten establecer y corroborar los posibles factores y procesos que controlan la composición química de las aguas superficiales. Dichas relaciones son presentadas y descritas a continuación.

VII.6.1 Relación r_{Na^+/Cl^-}

La relación molar de Na^+/Cl^- , también conocida como relación de Sulin, permite clasificar un cuerpo de agua de acuerdo a su origen como meteórica y marina. De esta manera, aguas cuya relación es mayor a uno (1) son consideradas meteóricas, mientras que las aguas con relación molar menor a uno (1), son clasificadas como connatas o marinas.

La figura 40 ilustra la relación molar Na^+/Cl^- . Nótese que existe un excelente correlación lineal entre ambas especies ($R^2=0,96$)

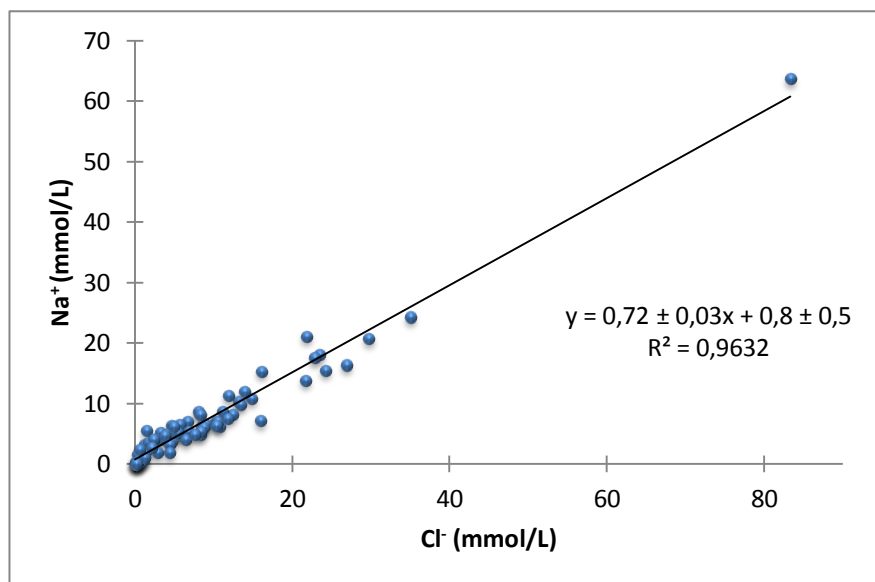


Figura 40. Relación Na^+/Cl^-

La tabla 6 muestra la relación molar Na^+/Cl^- y su clasificación obtenida para las setenta y seis (76) muestras de aguas subterráneas en la cuenca del río Palmar. Los resultados obtenidos indican la presencia de dos tipos de aguas, a saber: 1) marina y 2) meteórica. El primer grupo, con una relación molar de Na^+/Cl^- menor a uno; representa el 59,21% muestras del total de las muestras estudiadas; mientras que el 40,79% restante, con una relación molar Na^+/Cl^- que superan la unidad, corresponden al segundo grupo.

Tabla 6. Datos relación de $r\text{Na}^+/\text{Cl}^-$

MUESTRA	$r\text{Na}^+/\text{Cl}^-$	Clasificación según Sulin	MUESTRA	$r\text{Na}^+/\text{Cl}^-$	Clasificación según Sulin
MASEP-00	0,45	Marina	MASEP-11	3,69	Meteórica
MASEP-01	2,94	Meteórica	MASEP-12	1,41	Meteórica
MASEP-02	4,94	Meteórica	MASEP-13	1,47	Meteórica
MASEP-03	1,27	Meteórica	MASEP-14	1,69	Meteórica
MASEP-04	1,60	Meteórica	MASEP-15	0,86	Marina
MASEP-05	1,31	Meteórica	MASEP-16	0,59	Marina
MASEP-06	0,78	Marina	MASEP-17	1,75	Meteórica
MASEP-07	1,06	Meteórica	MASEP-18	1,29	Meteórica
MASEP-08	1,27	Meteórica	MASEP-19	1,35	Meteórica
MASEP-09	0,79	Marina	MASEP-20	4,88	Meteórica
MASEP-10	0,86	Marina	MASEP-21	0,74	Marina

Tabla 6. Continuación

MUESTRA	rNa ⁺ /Cl ⁻	Clasificación según Sulín	MUESTRA	rNa ⁺ /Cl ⁻	Clasificación según Sulín
MASEP-22	2,25	Meteórica	MASEP-49	0,58	Marina
MASEP-23	0,97	Marina	MASEP-50	0,73	Marina
MASEP-24	1,88	Meteórica	MASEP-51	0,75	Marina
MASEP-25	0,96	Marina	MASEP-52	0,96	Marina
MASEP-26	1,03	Meteórica	MASEP-53	0,74	Marina
MASEP-27	0,63	Marina	MASEP-54	0,67	Marina
MASEP-28	0,83	Marina	MASEP-55	0,76	Marina
MASEP-29	0,45	Marina	MASEP-56	0,61	Marina
MASEP-30	0,68	Marina	MASEP-57	0,73	Marina
MASEP-31	0,65	Marina	MASEP-58	1,87	Meteórica
MASEP-32	1,06	Meteórica	MASEP-59	1,09	Meteórica
MASEP-33	0,78	Marina	MASEP-60	0,70	Marina
MASEP-34	0,97	Marina	MASEP-61	0,52	Marina
MASEP-35	0,7	Marina	MASEP-62	0,81	Marina
MASEP-36	0,64	Marina	MASEP-63	0,59	Marina
MASEP-37	0,97	Meteórica	MASEP-64	0,77	Marina
MASEP-38	0,86	Marina	MASEP-65	0,62	Marina
MASEP-39	1,16	Meteórica	MASEP-66	6,29	Meteórica
MASEP-40	0,64	Marina	MASEP-67	1,83	Meteórica
MASEP-41	1,28	Meteórica	MASEP-68	0,67	Marina
MASEP-42	1,07	Meteórica	MASEP-69	0,78	Marina
MASEP-43	0,95	Marina	MASEP-70	1,01	Meteórica
MASEP-44	0,89	Marina	MASEP-71	0,65	Marina
MASEP-45	1,28	Meteórica	MASEP-72	0,71	Marina
MASEP-46	0,69	Marina	MASEP-73	0,67	Marina
MASEP-47	1,31	Meteórica	MASEP-74	1,54	Meteórica
MASEP-48	0,77	Marina	MASEP-75	1,61	Meteórica

Los valores de este índice podrían verse afectado por distintos procesos, a saber: cuando la relación Na⁺/Cl⁻ es aproximadamente igual a 1, la disolución de halita es el proceso responsable de la liberación de Na⁺ al sistema; mientras que, un valor superior a 1 para esta relación, indica que el Na⁺ es liberado a través de procesos de meteorización de silicatos. [56]

Por otra parte, Grassi y Cortecci (2005) señalan que el valor típico de la relación Na^+/Cl^- para aguas marinas que han estado sometidas a eventos de evaporación es de 0,56. En este sentido fueron detectadas muestras de aguas cuya relación es cercana y en algunos casos menores que los valores citados por estos autores (14,47% del total de las muestras). Lo que parece confirmar la presencia de aguas marinas sometidas a procesos de evaporación previo a su confinamiento entre los sedimentos durante la evolución geológica de la cuenca. Valores superiores o menores de la mencionada relación, pueden deberse al solapamiento de procesos como disolución, precipitación, intercambio iónico y mezclas de aguas entre otros. [62]

VII.6.2 Relación $r\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$

La relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ en el agua de mar alcanza valores en torno a 5, mientras que en las aguas dulces se encuentra comprendida de 0,3 a 1,5 [55] En la tabla 7 se muestran los valores obtenidos para esta relación, evidenciando en un 55,26% de las muestras estudiadas su origen dulce, un 11,84% de las muestras totales se encuentran dentro de la clasificación marina; mientras que, para el 32,89% de las muestras restantes no fue posible realizar una clasificación debido a que no cumplía con los valores de referencia.

Tabla 7. Relación $r\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$

MUESTRA	$r\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	CLASIFICACIÓN	MUESTRA	$r\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	CLASIFICACIÓN
MASEP-00	0,52	Dulce	MASEP-07	1,19	Dulce
MASEP-01	0,39	Dulce	MASEP-08	3,81	Marina
MASEP-02	0,38	Dulce	MASEP-09	0,80	Dulce
MASEP-03	1,38	Dulce	MASEP-10	2,95	----
MASEP-04	1,19	Dulce	MASEP-11	0,45	Dulce
MASEP-05	0,70	Dulce	MASEP-12	1,06	Dulce
MASEP-06	2,27	----	MASEP-13	17,74	----

Tabla 7. Continuación.

MUESTRA	rMg²⁺/Ca²⁺	CLASIFICACIÓN	MUESTRA	rMg²⁺/Ca²⁺	CLASIFICACIÓN
MASEP-14	1,10	Dulce	MASEP-45	2,92	----
MASEP-15	1,93	Dulce	MASEP-46	2,12	----
MASEP-16	0,08	Dulce	MASEP-47	3,03	----
MASEP-17	1,32	Dulce	MASEP-48	0,50	Dulce
MASEP-18	0,52	Dulce	MASEP-49	2,97	----
MASEP-19	0,55	Dulce	MASEP-50	4,53	Marina
MASEP-20	0,78	Dulce	MASEP-51	2,62	----
MASEP-21	1,48	Dulce	MASEP-52	0,64	Dulce
MASEP-22	1,81	Dulce	MASEP-53	5,32	Marina
MASEP-23	1,10	Dulce	MASEP-54	3,55	Marina
MASEP-24	5,19	Marina	MASEP-55	3,26	----
MASEP-25	2,47	----	MASEP-56	3,02	----
MASEP-26	9,48	----	MASEP-57	2,44	----
MASEP-27	1,03	Dulce	MASEP-58	0,20	Dulce
MASEP-28	2,09	----	MASEP-59	0,94	Dulce
MASEP-29	3,04	----	MASEP-60	2,62	----
MASEP-30	1,08	Dulce	MASEP-61	0,19	Dulce
MASEP-31	5,10	Marina	MASEP-62	2,72	----
MASEP-32	1,08	Dulce	MASEP-63	0,39	Dulce
MASEP-33	3,67	Marina	MASEP-64	0,52	Dulce
MASEP-34	1,75	Dulce	MASEP-65	3,09	----
MASEP-35	0,00	----	MASEP-66	0,20	Dulce
MASEP-36	1,13	Dulce	MASEP-67	0,64	Dulce
MASEP-37	0,67	Dulce	MASEP-68	2,23	----
MASEP-38	0,24	Dulce	MASEP-69	2,24	----
MASEP-39	0,48	Dulce	MASEP-70	2,42	----
MASEP-40	3,68	Marina	MASEP-71	8,19	----
MASEP-41	1,00	Dulce	MASEP-72	3,75	Marina
MASEP-42	1,32	Dulce	MASEP-73	3,18	----
MASEP-43	0,86	Dulce	MASEP-74	1,65	Dulce
MASEP-44	2,15	----	MASEP-75	0,33	Dulce

Al obtener la clasificación dulce para la mayor cantidad de muestras de aguas subterráneas conlleva a concluir que las aguas de origen marino han sido sometidas a evaporación atmosférica antes de su acumulación y confinamiento en la cuenca sedimentaria.

VII.6.3 Relación rMg^{2+}/Cl^{-}

Muestras con valores de relación Mg^{2+}/Cl^{-} cercanos a 0,1038 se clasifican como aguas marinas [63]. En la tabla 8 Pueden apreciarse los valores obtenidos para cada muestra de aguas subterránea, notándose que sólo 19 de ellas se acercaron al valor característico para el agua de mar, lo cual corresponde a un 25% del total de muestras.

Tabla 8. Relación rMg^{2+}/Cl^{-}

MUESTRA	rMg^{2+}/Cl^{-}	MUESTRA	rMg^{2+}/Cl^{-}	MUESTRA	rMg^{2+}/Cl^{-}	MUESTRA	rMg^{2+}/Cl^{-}
MASEP-00	0,1605	MASEP-19	0,4796	MASEP-38	0,221	MASEP-57	0,0718
MASEP-01	0,5752	MASEP-20	0,6483	MASEP-39	0,1623	MASEP-58	2,1543
MASEP-02	0,8098	MASEP-21	0,0824	MASEP-40	0,1623	MASEP-59	0,281
MASEP-03	0,1374	MASEP-22	0,2815	MASEP-41	0,1214	MASEP-60	0,1485
MASEP-04	0,1553	MASEP-23	0,1075	MASEP-42	0,1433	MASEP-61	7,7756
MASEP-05	0,0878	MASEP-24	1,0211	MASEP-43	0,1319	MASEP-62	0,1538
MASEP-06	0,1253	MASEP-25	0,4376	MASEP-44	0,1243	MASEP-63	0,1877
MASEP-07	0,1233	MASEP-26	0,1598	MASEP-45	0,1114	MASEP-64	0,1354
MASEP-08	0,1558	MASEP-27	0,0599	MASEP-46	0,1045	MASEP-65	0,1056
MASEP-09	0,2041	MASEP-28	0,2656	MASEP-47	0,0941	MASEP-66	4,8004
MASEP-10	0,057	MASEP-29	0,3337	MASEP-48	0,1252	MASEP-67	0,7049
MASEP-11	0,7296	MASEP-30	0,1179	MASEP-49	0,1499	MASEP-68	0,1486
MASEP-12	0,1389	MASEP-31	0,2274	MASEP-50	0,12	MASEP-69	0,1692
MASEP-13	0,6141	MASEP-32	0,1875	MASEP-51	0,1076	MASEP-70	0,1253
MASEP-14	0,1516	MASEP-33	0,427	MASEP-52	0,1643	MASEP-71	0,2161
MASEP-15	0,2105	MASEP-34	0,1663	MASEP-53	0,1328	MASEP-72	0,1913
MASEP-16	0,5113	MASEP-35	0	MASEP-54	0,1589	MASEP-73	0,1794
MASEP-17	0,2135	MASEP-36	0,1709	MASEP-55	0,1192	MASEP-74	0,1459
MASEP-18	0,1476	MASEP-37	0,0969	MASEP-56	0,1187	MASEP-75	0,8219

VII.6.4 Relación rCl^-/HCO_3^-

En la tabla 9 se muestran los valores obtenidos para la relación existente en mmol/L entre el Cl^- y el HCO_3^- . Custodio y Llamas (1976) señala que la relación entre estos iones para el agua de mar varía entre 20 y 50, mientras que para aguas de dulces, están entre 0,1 y 5. Asimismo, a partir de estos valores se realizó la clasificación correspondiente al origen de estas aguas, por lo que un 63,16% de las muestras representan el grupo catalogado como agua dulce, 30,26% resultó ser agua de mar, mientras que el 6,58% restante de las muestras no se obtuvo clasificación ya que los valores no coincidían con los establecidos en la literatura.

Tabla 9. Relación rCl^-/HCO_3^-

MUESTRA	rCl^-/HCO_3^-	CLASIFICACIÓN	MUESTRA	rCl^-/HCO_3^-	CLASIFICACIÓN
MASEP-00	3,33	Dulce	MASEP-24	0,24	Dulce
MASEP-01	0,21	Dulce	MASEP-25	1	Dulce
MASEP-02	0,1	Dulce	MASEP-26	3,49	Dulce
MASEP-03	1,16	Dulce	MASEP-27	----	----
MASEP-04	0,73	Dulce	MASEP-28	1,61	Dulce
MASEP-05	1,26	Dulce	MASEP-29	2,66	Dulce
MASEP-06	----	----	MASEP-30	8,57	Marina
MASEP-07	4,41	Dulce	MASEP-31	5,16	Dulce
MASEP-08	0,84	Dulce	MASEP-32	2,1	Dulce
MASEP-09	2,82	Dulce	MASEP-33	1,35	Dulce
MASEP-10	2,82	Dulce	MASEP-34	7,68	Marina
MASEP-11	0,18	Dulce	MASEP-35	52,05	Marina
MASEP-12	1,39	Dulce	MASEP-36	6,55	Marina
MASEP-13	0,34	Dulce	MASEP-37	2,99	Dulce
MASEP-14	0,92	Dulce	MASEP-38	0,4	Dulce
MASEP-15	2,89	Dulce	MASEP-39	1,37	Dulce
MASEP-16	0,07	Dulce	MASEP-40	7,52	Marina
MASEP-17	0,97	Dulce	MASEP-41	2	Dulce
MASEP-18	1,5	Dulce	MASEP-42	2,65	Dulce
MASEP-19	0,43	Dulce	MASEP-43	3,38	Dulce
MASEP-20	0,17	Dulce	MASEP-44	1,56	Dulce
MASEP-21	4,19	Dulce	MASEP-45	2,05	Dulce
MASEP-22	0,61	Dulce	MASEP-46	7,53	Marina
MASEP-23	4,81	Dulce	MASEP-47	2,69	Dulce

Tabla 9. Continuación

MUESTRA	rCl ⁻ /HCO ₃ ⁻	CLASIFICACIÓN	MUESTRA	rCl ⁻ /HCO ₃ ⁻	CLASIFICACIÓN
MASEP-48	12,09	Marina	MASEP-62	5,67	Dulce
MASEP-49	11,17	Marina	MASEP-63	0,85	Dulce
MASEP-50	13,19	Marina	MASEP-64	9,61	Marina
MASEP-51	6,75	Marina	MASEP-65	----	Marina
MASEP-52	1,88	Dulce	MASEP-66	0,02	Marina
MASEP-53	16,19	Marina	MASEP-67	0,24	Dulce
MASEP-54	8,48	Marina	MASEP-68	8,45	Marina
MASEP-55	73,34	Marina	MASEP-69	6,16	Marina
MASEP-56	23,94	Marina	MASEP-70	8,08	Marina
MASEP-57	3,92	Dulce	MASEP-71	8,06	Marina
MASEP-58	0,04	----	MASEP-72	7,19	Marina
MASEP-59	0,94	Dulce	MASEP-73	11,11	Marina
MASEP-60	21,63	Marina	MASEP-74	6,45	Marina
MASEP-61	0,01	Dulce	MASEP-75	0,16	Dulce

Esta relación permite sustentar lo propuesto para la relación Mg²⁺/Ca²⁺ donde estas aguas en tiempos remotos se mezclaron con el agua de mar.

VII.6.5 Relación rNa⁺/Cl⁻ frente a la conductividad

Rajmohan y Elango (2004) sugieren que la relación molar de Na⁺ y Cl⁻ frente a la conductividad, permite indicar procesos como meteorización de silicatos e intercambio iónico. Estos autores proponen que al ubicar las muestras de agua cuya composición es influenciada por la meteorización de silicatos, la relación molar Na⁺/Cl⁻ es superior a 1, de manera que minerales como el feldespato reaccionan con el ácido carbónico con la presencia del agua, liberando HCO₃⁻. Por su parte, el campo donde predomina el intercambio iónico se debe a que la relación molar Na⁺/Cl⁻ es inferior a 1. [64] En este orden de ideas, se construyó dicha relación para las aguas estudiadas, mostrada en la figura 41. Dicha figura permite indicar que la composición química de las aguas subterráneas de la cuenca del río Palmar está controlada por procesos de meteorización de silicatos

e intercambio iónico, evidenciado esto por dos grupos de muestras que caen en los campos indicados en la citada figura.

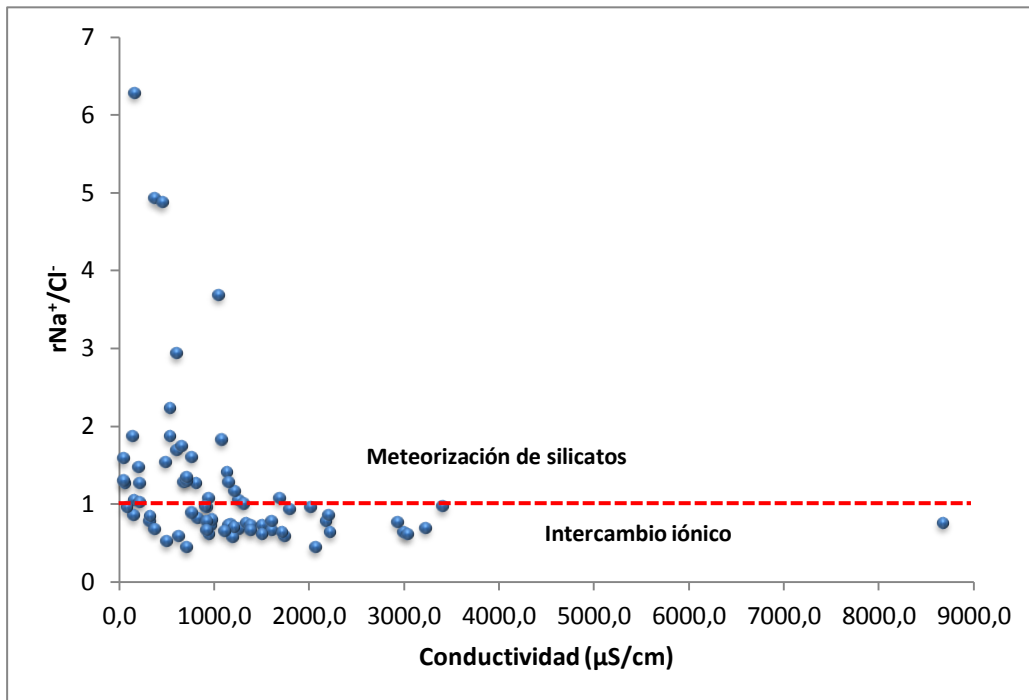


Figura 41. Relación rNa^+/Cl^- frente a la conductividad

VII.6.6 Relación $Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-} + HCO_3^-$

Con la finalidad de poder interpretar e identificar algunos procesos que influyen sobre la composición de las aguas subterráneas de la zona de estudio, se construyó la relación propuesta por Datta y Tyagi (1996), quienes grafican la relación entre la suma de los cationes $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ en función de la sumatoria de los aniones $HCO_3^- + SO_4^{2-}$ en meq/L. Dicha relación, mostrada en la figura 42, indica que los puntos en la gráfica correspondientes a las muestras de agua estudiadas se ubican cercanos o sobre la línea 1:1, lo que sugiere que de manera general, estos iones son el resultado de la disolución de minerales carbonáticos y sulfatados, representados por minerales como la calcita, dolomita y yeso. Este proceso de disolución puede llevar a cabo por la adición del agua que es aportada mediante la irrigación, la infiltración del agua de lluvia y el movimiento del agua subterránea. Sin embargo, en el gráfico se puede observar un grupo de muestras con exceso de Ca^{2+} y Mg^{2+} , puesto que varios de los puntos se ubican por encima

de la línea 1:1, permitiendo señalar de la existencia de otra fuente del $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ tal como en las reacciones de intercambio iónico [65]

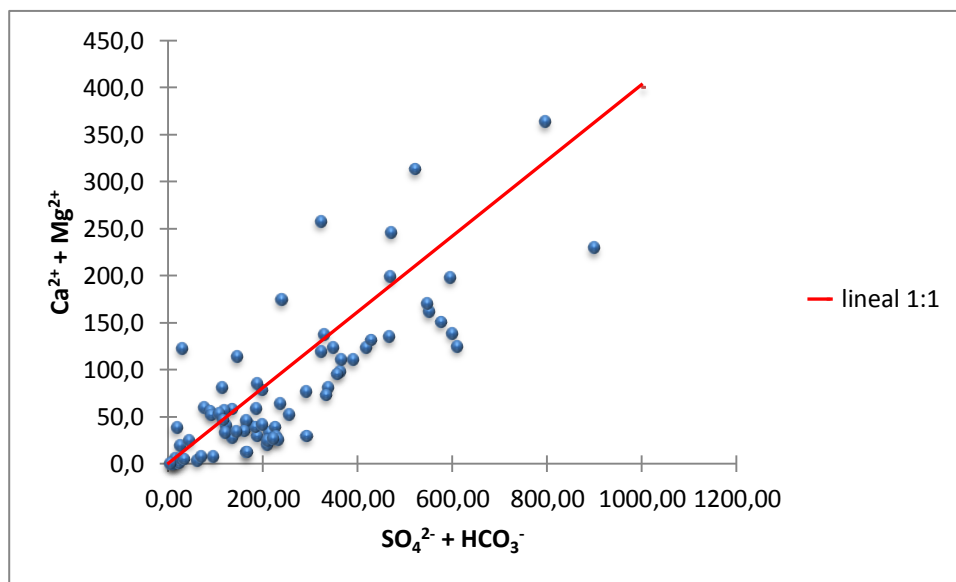


Figura 42. Relación $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$

VII.6.7 Relación $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$

Con el propósito de evidenciar el proceso de meteorización de silicatos o el intercambio catiónico que pueden estar ocurriendo en las aguas subterráneas presentes en determinada zona de estudio, Jalali (2005) propone una relación entre las especies $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$ frente a la relación $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$.

La relación $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$ representa la concentración de $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ganado o perdido en relación al cloruro aportado por la disolución de sales de esta especie (frecuentemente por disolución de halita); mientras que la relación $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$ representa la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} ganado o perdido en función de la disolución de yeso, calcita y dolomita. Si estos procesos ejercen un importante control sobre la composición química del agua, la relación entre estos dos parámetros deberá mostrar una tendencia lineal con una pendiente de -1. [66]

En la figura 43 se muestra la relación de Jalali (2005) obtenida para el total de muestras estudiadas; nótese que existe una alta dispersión reflejada en el valor

del coeficiente de correlación que es igual a 0,6348; sin embargo, el valor de la pendiente cercano a -1 indica que el proceso que predomina es el intercambio iónico. Esta alta dispersión asociada a las muestras que están alejadas de la tendencia central probablemente se deba a que son otros procesos que gobiernan la presencia de estas especies químicas en solución.

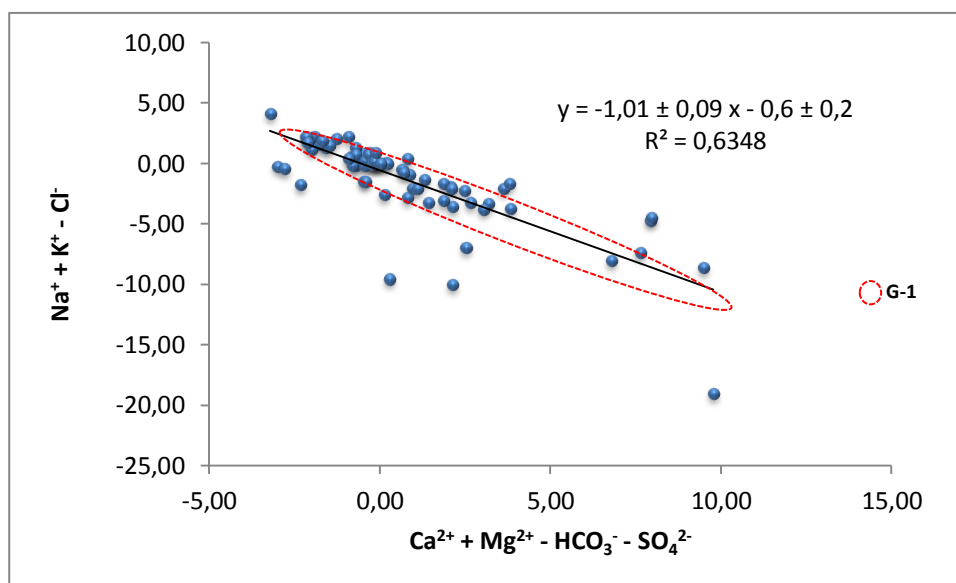


Figura 43. Relación $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$

En la figura 44 se muestra el primer grupo (G1) de muestras que se encuentran en la tendencia central, para el cual se obtuvo una pendiente de -0,95 que es muy cercano a -1 y un coeficiente de correlación (R^2) que mejora a un valor de 0,98. Es por ello que valor de la pendiente obtenida indica que al menos todo el Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , están participando en el proceso de intercambio catiónico; mientras que para las muestras restantes la concentración de las especies catiónicas antes mencionadas se encuentran gobernadas por procesos distintos al intercambio catiónico.

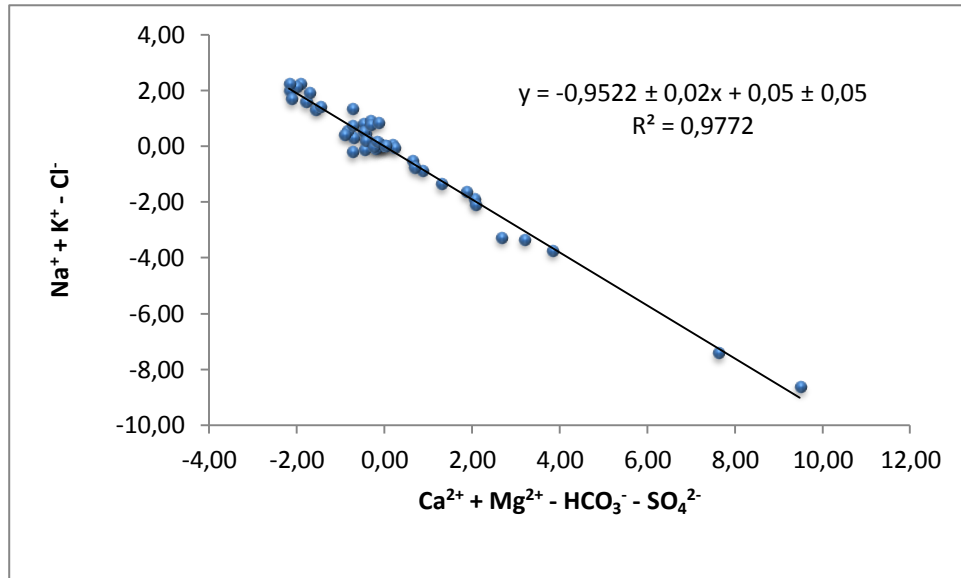


Figura 44. Grupo 1 (G1) de la relación obtenida a partir de Jalali, 2005

VII.6.8 Diagramas de Gibbs

En función de evaluar los procesos que modifican la composición química de las aguas en estudio, se emplearon los diagramas de Gibbs, los cuales han sido aplicados en estudios similares por Narany *et al.* (2014). Con este diagrama se puede inferir los posibles procesos y factores controladores de la composición química del agua, tales como: evaporación, interacción agua-roca y precipitación. [67]

El diagrama de Gibbs consta de dos gráficos, en uno de ellos se grafica en el eje de las ordenadas (eje Y) la concentración de los sólidos disueltos totales (SDT) a escala logarítmica y en el eje de las abscisas (eje X) la relación $(Na^+ + K^+) / (Na^+ + K^+ + Ca^{2+})$. Una variante de este gráfico, la relación interiónica del eje X es sustituida por $Cl^- / (Cl^- + HCO_3^-)$.

Por su parte, en la figura 45 y 46 se ilustran los diagramas de Gibbs obtenidos para este estudio, notándose una fuerte tendencia hacia el proceso interacción agua-roca, con una considerable tendencia hacia el proceso de evaporación y por último una ligera inclinación de muestras hacia al proceso de precipitación. Lo que permite señalar que entre los procesos controladores, se encuentra el de la

interacción agua-roca, no descartando la influencia del factor climático a través de la evaporación atmosférica.

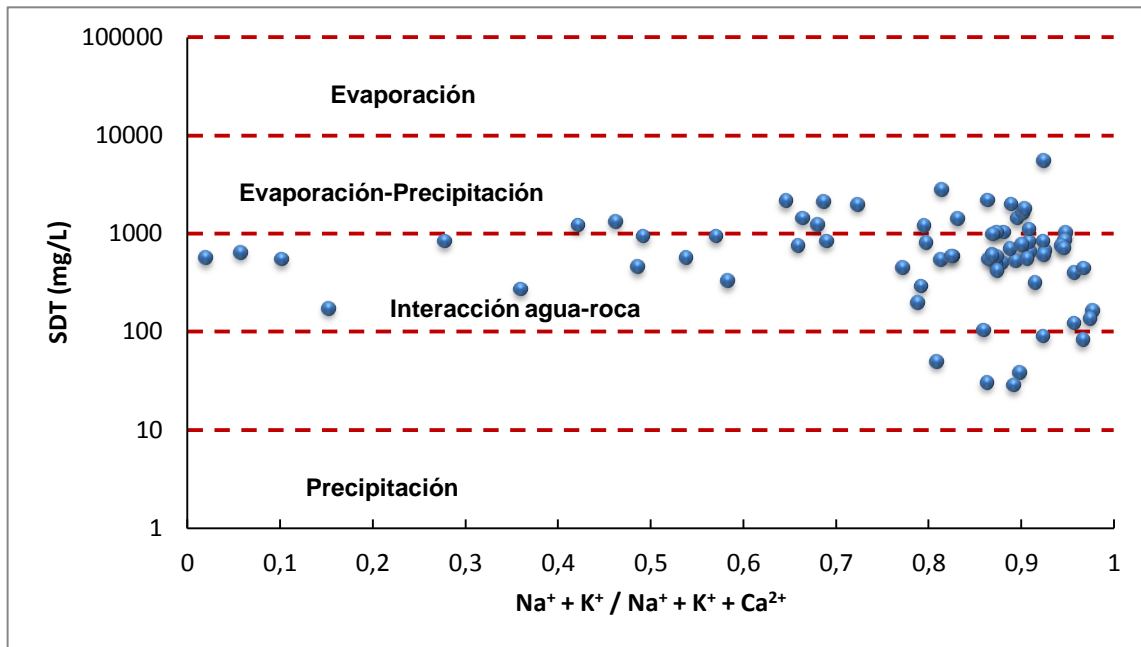


Figura 45. Diagrama de Gibbs: relación entre los sólidos disueltos totales y la relación interiónica $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$

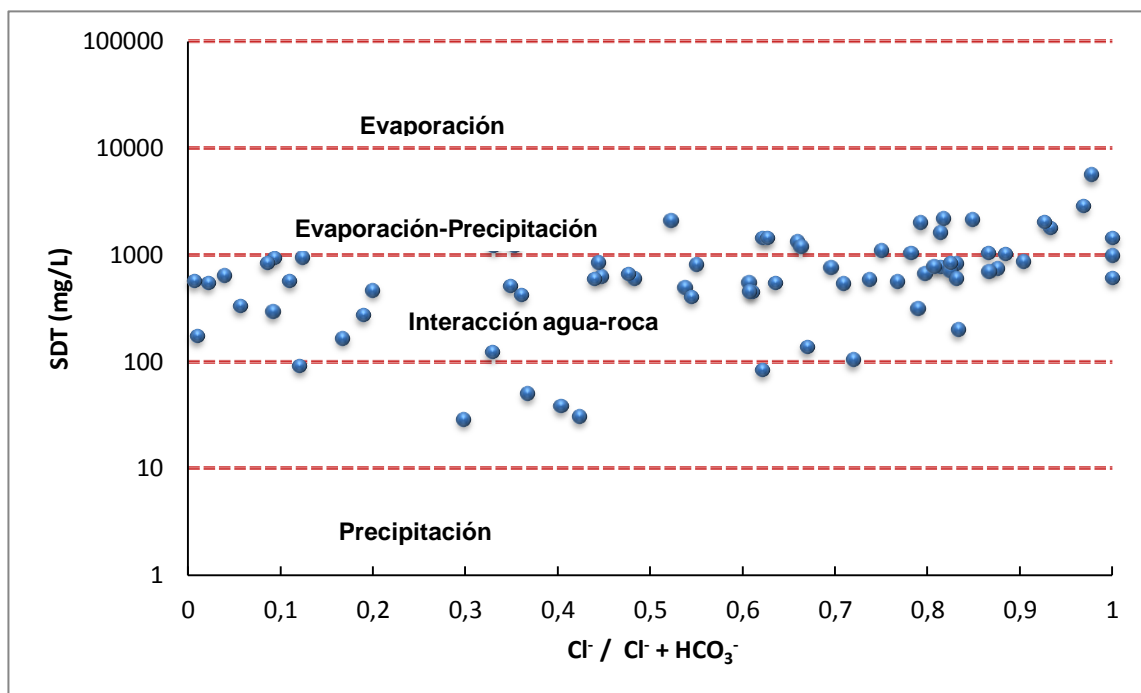


Figura 46. Diagrama de Gibbs: relación entre los sólidos disueltos totales y la relación interiónica $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$

En ese sentido, durante la precipitación atmosférica ocurre la disolución de las sales acumuladas durante el proceso de evaporación, originando fases evaporíticas que pueden ser posteriormente disueltas durante los eventos de lluvia. [68]

VII.7 Calidad química de las aguas subterráneas

La Normativa para la clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos del Decreto Presidencial 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995), fue empleado con el propósito de determinar la calidad química de las muestras de aguas subterráneas en la cuenca del río Palmar comparando los límites para las especies químicas y los parámetros fisicoquímicos como el pH, conductividad y los sólidos disueltos totales (SDT). En la tabla 10 fueron comparados los límites indicados por el Decreto 883, tanto para los parámetros como para las principales especies químicas.

Tabla 10. Calidad química según Decreto N° 883.

Parámetro	Límites máximos permitidos	Intervalos para las muestras analizadas	N° de muestras cuyos valores entran dentro del límite máximo permitido	% de muestras cuyos valores entran dentro del límite máximo permitido	Tipo de agua según Decreto N° 883
Na ⁺ (mg/L)	140	0,80-1464,58	44	57,89	Clase 1 o excelente
K ⁺ (mg/L)	20	0,20-63,42	52	68,42	Clase 1 o excelente
Ca ²⁺ (mg/L)	200	0,3-238,8	75	98,68	Clase 1 o excelente
Mg ²⁺ (mg/L)	70	0,0-241,7	69	90,79	Clase 1 o excelente
Cl ⁻ (mg/L)	250	1,1-2957,0	44	57,89	Clase 1 o excelente
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	370	0-593	67	88,16	Clase 1 o excelente
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	340	0-724,0	72	94,74	Clase 1 o excelente
NO ₃ ⁻ (mg/L)	10	0-60	73	96,05	Clase 1 o excelente

Tabla 10. Continuación.

Parámetro	Límites máximos permitidos	Intervalos para las muestras analizadas	N° de muestras cuyos valores entran dentro del límite máximo permitido	% de muestras cuyos valores entran dentro del límite máximo permitido	Tipo de agua según Decreto N° 883
pH (unidades)	3,8-10,5	4,6-7,8	76	100,00	Clase 1 o excelente
SDT (mg/L)	1300	0-5620	63	82,89	Clase 1 o excelente
Cond. (µS/cm)	2000	36,7-8670,0	65	85,53	Clase 1 o excelente

Para la especies químicas Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- y NO_3^- el porcentaje de muestras cuyos valores entre dentro del intervalo permitido es bastante alto, 98,68%, 90,79%, 88,16%, 94,74% y 96,05% respectivamente, lo que permite inferir que la mayor cantidad de muestras resulta entrar dentro de la clasificación de aguas clase 1 o excelente. Asimismo, para los parámetros fisicoquímicos y sólidos disueltos totales (SDT) el porcentaje obtenido se encuentra cerca del 100%, por lo que la mayor cantidad de muestras de aguas subterráneas también entran dentro de la clasificación de aguas clase 1 o excelente.

Por su parte, en cuanto las especies químicas Na^+ y Cl^- un 57,89 % de las muestras que abarca casi la mitad del inventario, entraron en la clasificación de aguas tipo 1 o excelente. Para el K^+ un 68,42% de las muestras se ubicaron en la clasificación tipo 1 o excelente, mientras que el 32,58% restante resultaron ser aguas tipo 4 o aceptables.

En el mismo orden de ideas, el empleo de sistemas de información geográfica resulta de gran ayuda para la construcción de mapas de calidad química, aunado a la herramienta estadística Fuzzy Set que permite clasificar los datos de concentración de las especies en un intervalo [0,1], de este modo se construyeron distintos mapas de calidad mediante en el programa ArcGIS 10.2, basados en clasificación establecida por el Decreto Presidencial N° 883, que comprende los parámetros fisicoquímicos y sólidos disueltos totales (SDT), así como las especies químicas mayoritarias. Igualmente, para construir el mapa de calidad final se

empleó la herramienta *Weighted Overlay* del programa ArcGIS 10.2, la cual permite superponer todos los mapas de calidad obtenidos, construyendo así un mapa de calidad final para la zona de estudio.

En la figura 47 se muestra el mapa de calidad química el parámetro fisicoquímico conductividad. Se logra apreciar en dicha figura que la calidad del agua en cuanto a la conductividad es mayormente muy buena o tipo 2. Sin embargo, existen zonas donde la calidad del agua resulta ser de tipo 4 o aceptable. Montero (2006) señala que la distribución de la conductividad es consecuencia de la diversidad de concentraciones de sales disueltas, o la mineralización de estas aguas que parece obedecer a varias situaciones. Estas son: 1) meteorización química de diferentes litologías producto de la hidrólisis de silicatos y aluminosilicatos, responsables de aguas con baja conductividad; también la alteración de carbonatos, o una combinación de estos aluminosilicatos, generando aguas más mineralizadas o valores un poco más altos de conductividad; 2) las reacciones de intercambio que producen aguas con bajas y altas conductividades; 3) mezcla de aguas meteóricas con aguas salobres fósiles, ya sea desde la zona de recarga o la infiltración directa; 4) la mezcla de aguas con las aguas de los acuíferos producto de una sobreexplotación de los acuíferos cercanos al lago.

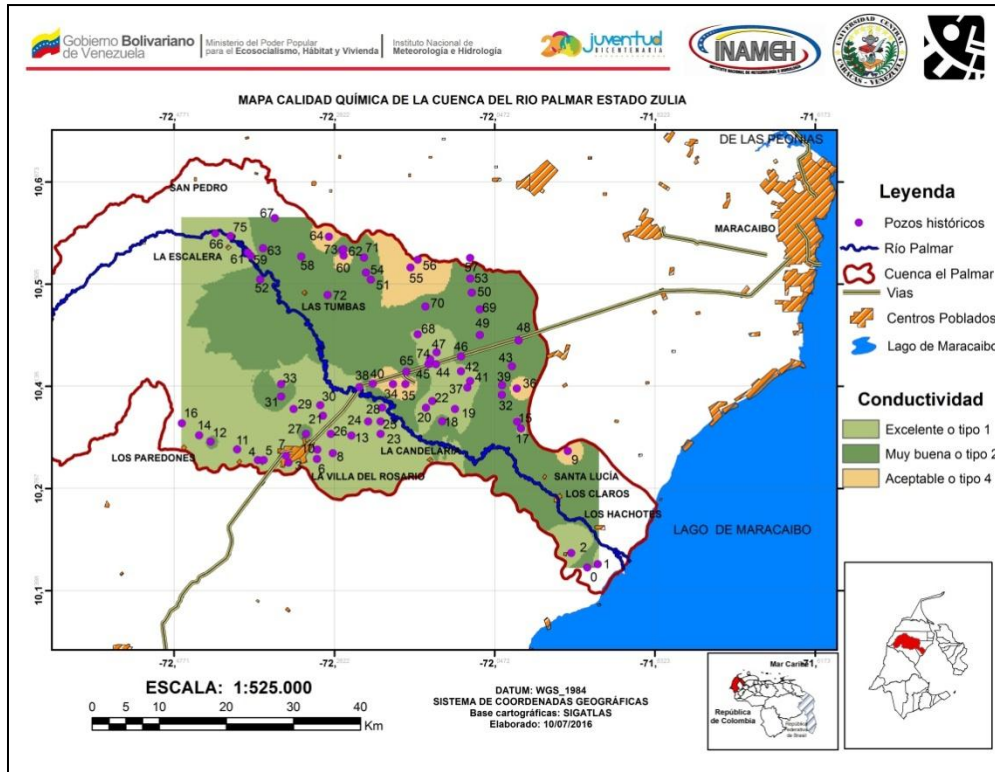


Figura 47. Mapa calidad química del parámetro fisicoquímico conductividad.

Por su parte la figura 48 muestra el mapa de calidad obtenido para el parámetro fisicoquímico pH, donde la calidad del agua resulta ser excelente o tipo 1 para el consumo humano, actividades agrícolas e industriales ya que todas las muestras se situaron dentro del intervalo máximo permitido por el Decreto Presidencial N° 883; sin embargo, comparando con la calidad del agua obtenida para la conductividad no se debe establecer un criterio de calidad química general sin tomar en cuenta el parámetro fisicoquímico que excede los límites máximos establecidos.

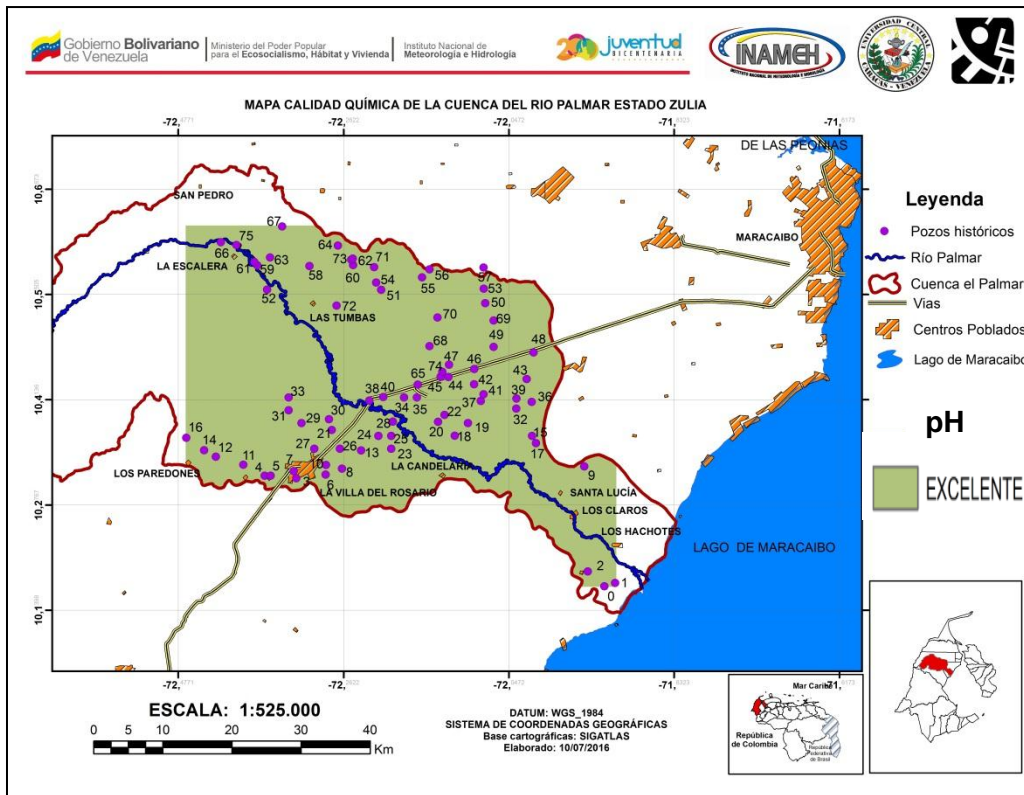


Figura 48. Mapa calidad química del parámetro físicoquímico pH.

Asimismo, en la figura 49 se ilustra el mapa de calidad química obtenido para los sólidos disueltos totales (SDT), se puede observar que en la mayor parte de la zona de estudio la calidad del agua resulta ser excelente o tipo 1 y muy buena o tipo 2 para el consumo humano, actividades agrícolas e industriales; mientras que, en algunas zonas de la parte alta y baja de la cuenca el agua es del tipo aceptable, lo cual entra en la clasificación tipo 4 cuyo uso se asocia básicamente a la armonía paisajística, el comercio, la navegación y la industria.

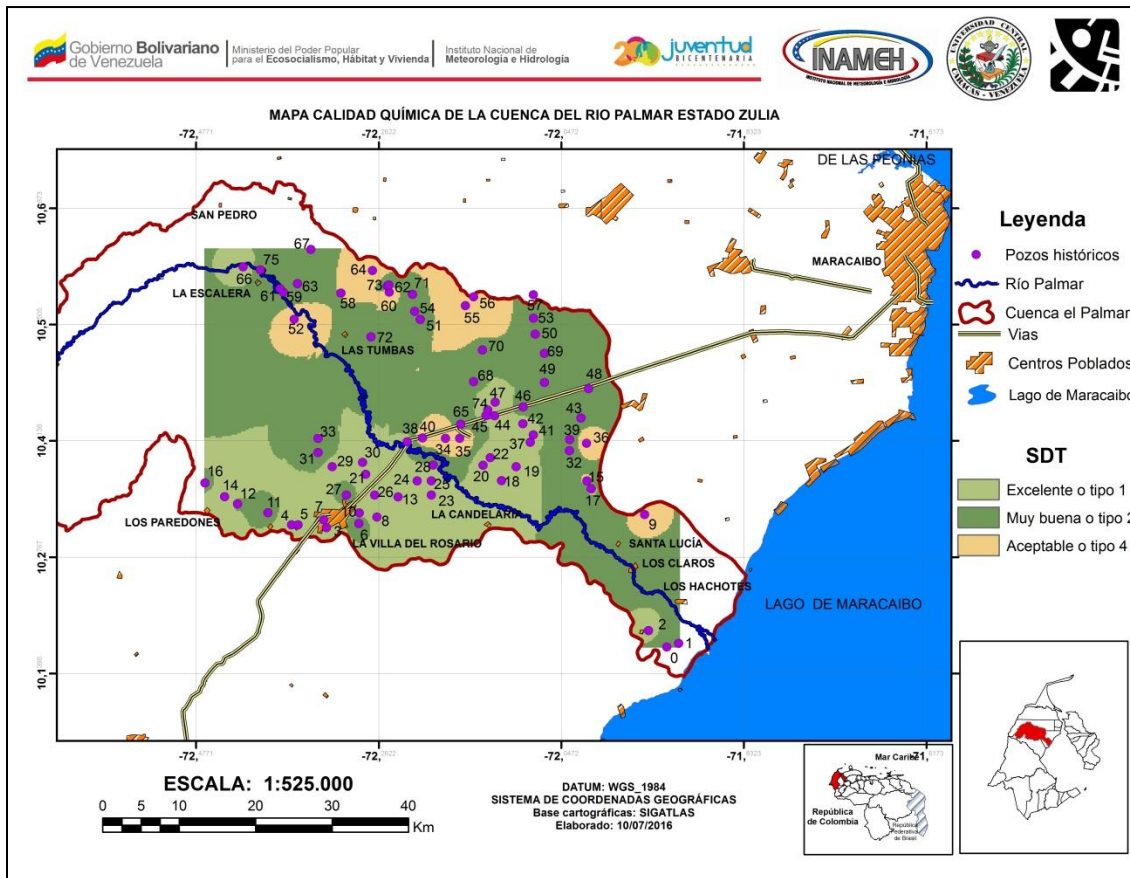


Figura 49. Mapa calidad química de los sólidos disueltos totales (SDT).

En cuanto a las especies catiónicas se puede observar en la figura 50, 51, 52 y 53 los mapas de calidad obtenidos para cada especie. En la figura 50 existe una mayor variación de calidad química con respecto al Na^+ , donde una gran parte de la zona de estudio entra en la clasificación tipo 4 o aceptable, esto basado en los límites máximos establecidos por el Decreto Presidencial N° 883 según Gaceta Oficial N° 5021, publicada en el año 1995. Esta clasificación se debe a que las mayores concentraciones de Na^+ se encuentran preferentemente ubicadas al norte de la margen derecha del río. Montero (2006) señala que las mayores concentraciones de este catión corresponden con el área de las muestras donde está presente la facies hidrogeoquímica $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$, la cual se encuentra mayormente asociada a la presencia de agua de origen marino, a procesos de interacción agua-medio poroso incluyendo el intercambio catiónico y en menor extensión, a la lixiviación de sales desde la superficie del suelo. [53]

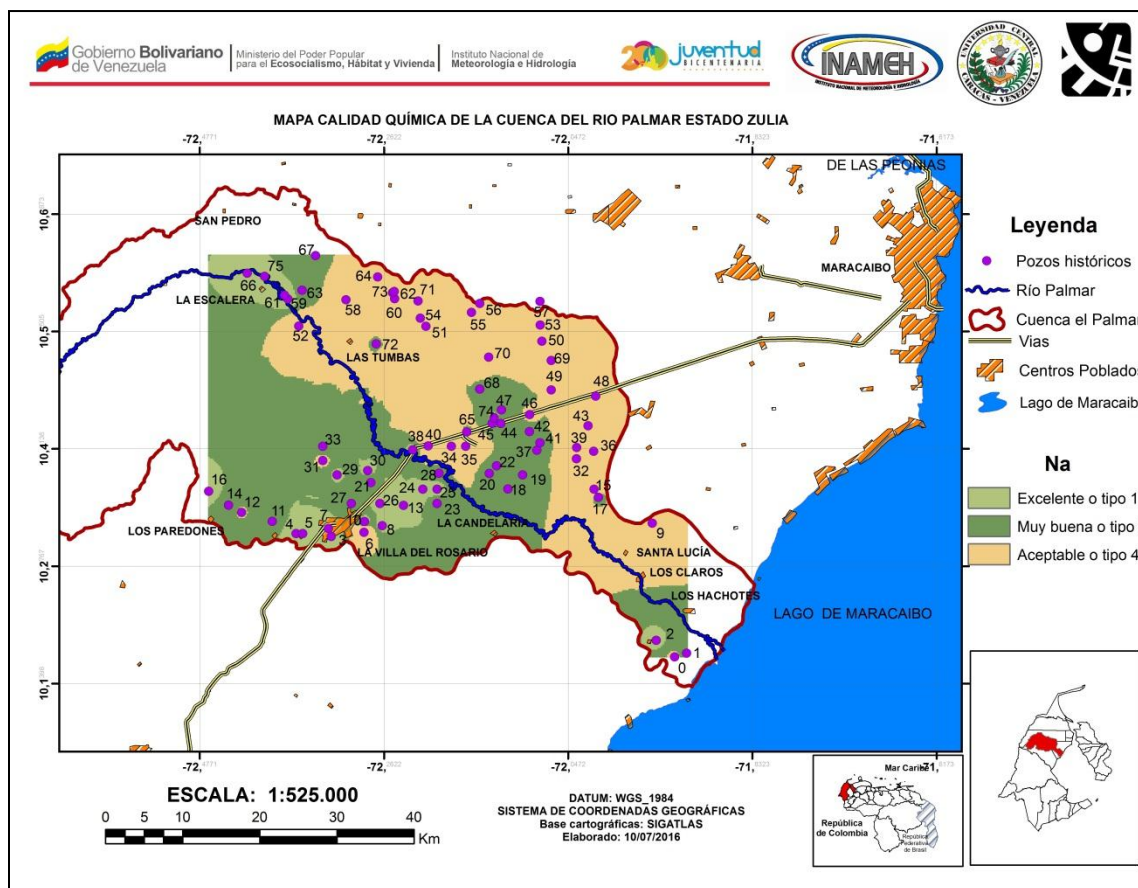


Figura 50. Mapa calidad química del Na⁺.

Asimismo, la calidad química para el K⁺ se ilustra en la figura 51, la mayor parte de la cuenca presenta una calidad química dentro de la clasificación excelente y muy buena, siendo esta de mayor predominio; sin embargo, una parte considerable presenta una clasificación de calidad química aceptable, la cual puede ser usada en actividades asociadas a la armonía paisajística, el comercio, la navegación y la industria. Esta especie presenta una distribución espacial de la calidad química similar a las del Na⁺ como consecuencia de estar afectado por los mismos procesos hidrogeoquímicos.

Por su parte, las figuras 52 y 53 muestran los mapas de calidad química obtenidos para el Ca²⁺ y Mg²⁺ respectivamente, notándose en la mayor parte de la cuenca del río Palmar clasificación tipo 1 o excelente y tipo 2 o muy buena para el consumo humano y las actividades agrícolas e industriales mediante el Decreto Presidencial N° 883. Los procesos hidrogeoquímicos que pueden estar

gobernando la calidad química de las aguas subterráneas en la zona de estudio con respecto a los cationes indicados anteriormente puede deberse al intercambio catiónico, mezcla de aguas meteóricas con aguas marinas y lixiviación de sales desde la superficie.

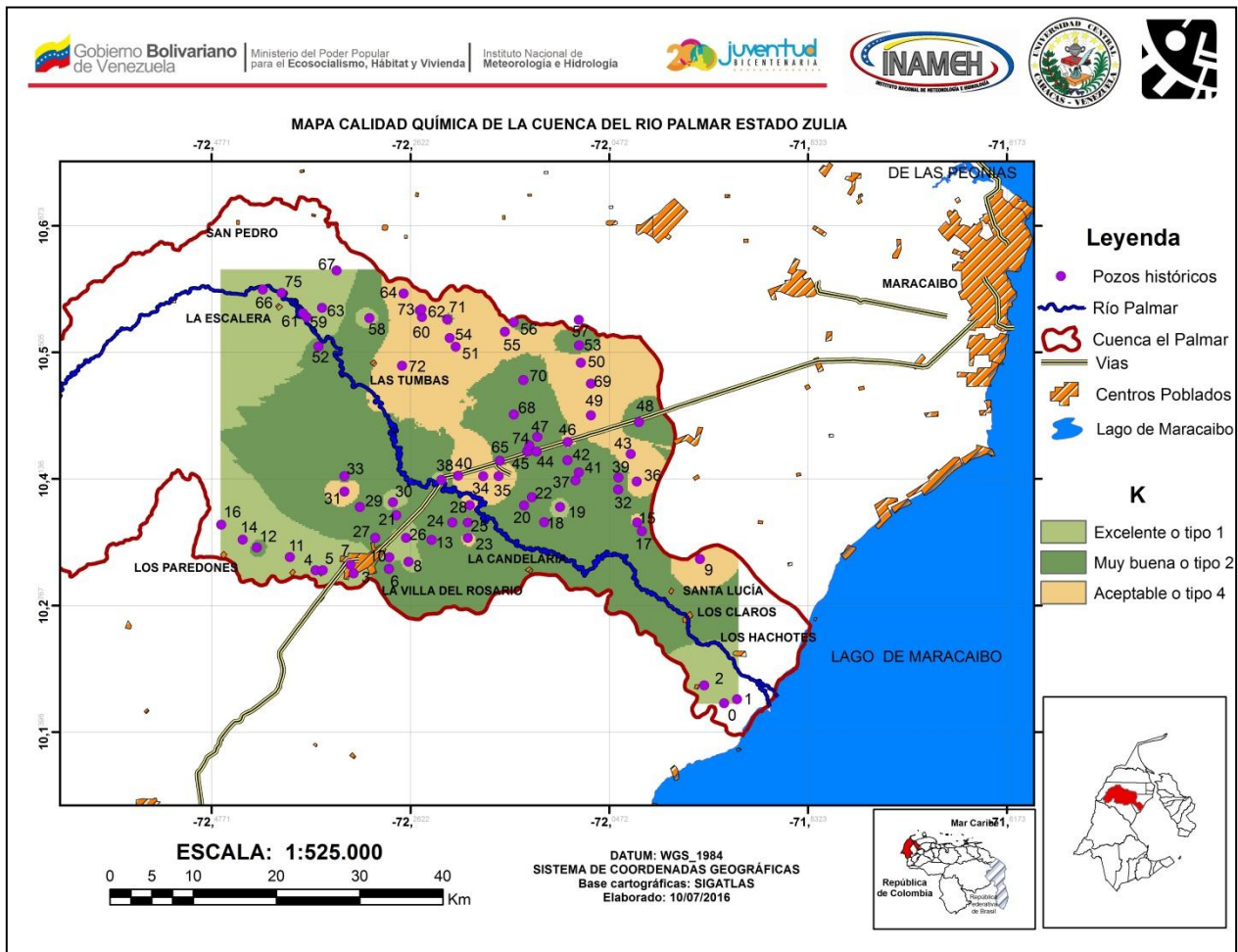


Figura 51. Mapa calidad química del K⁺.

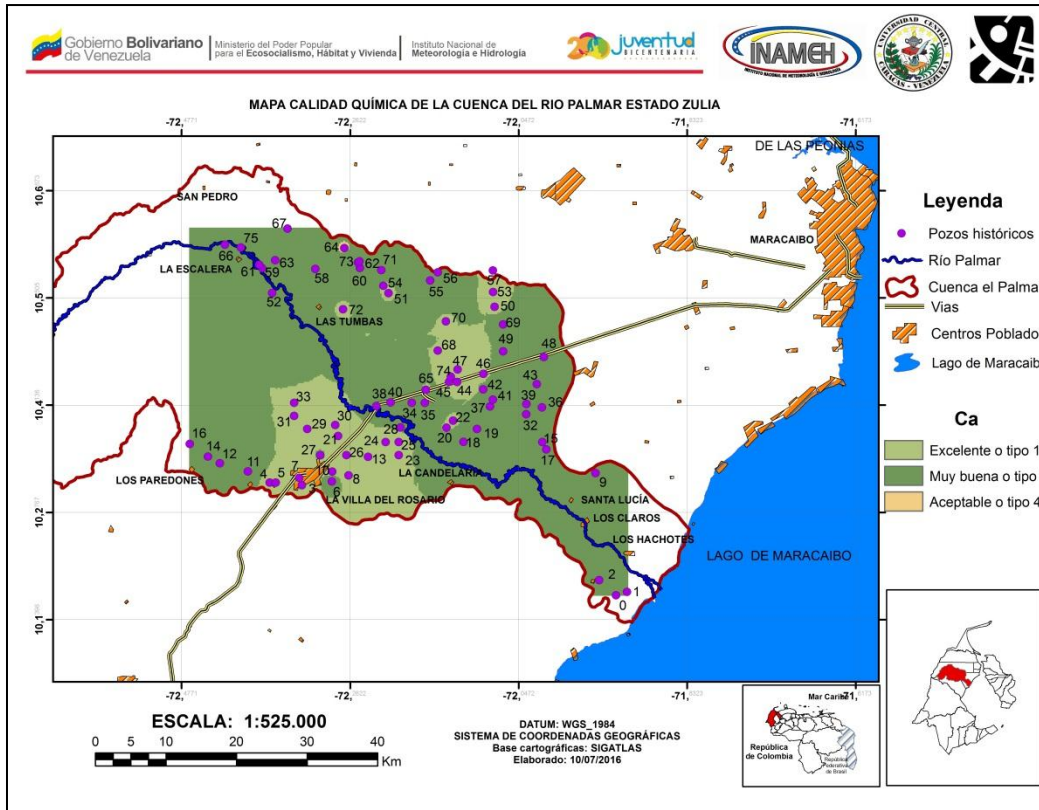


Figura 52. Mapa calidad química del Ca^{2+} .

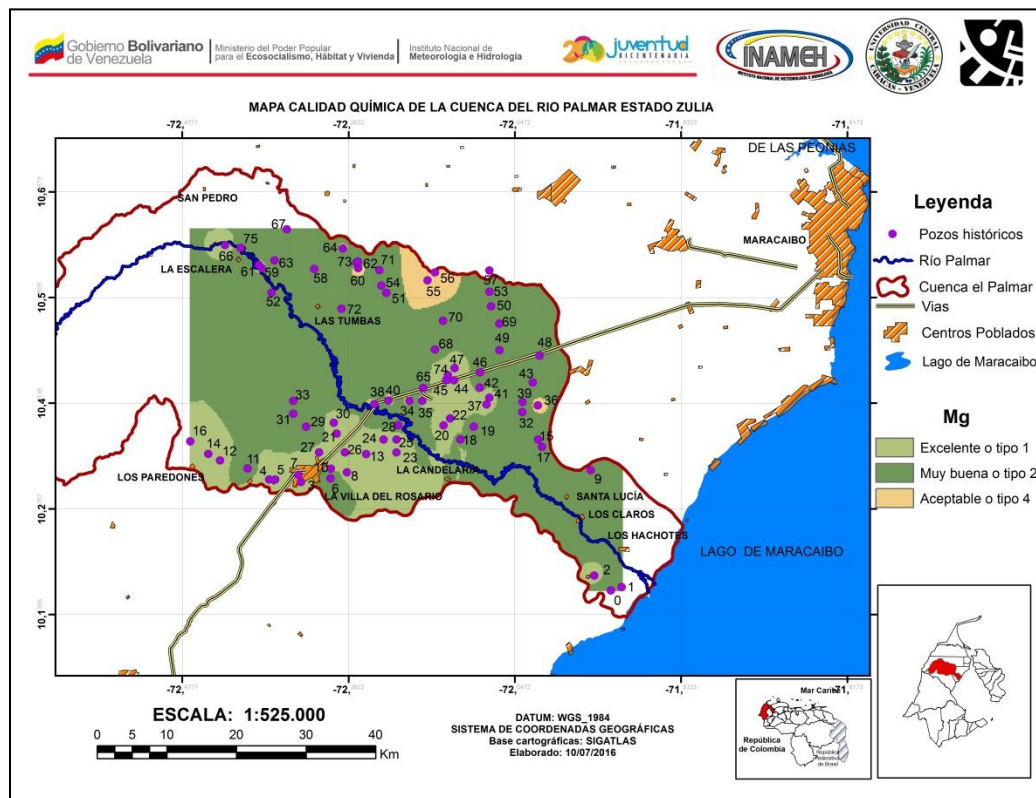


Figura 53. Mapa calidad química del Mg^{2+} .

Asimismo, en cuanto a las especies aniónicas puede observarse en la figura 54, 55, 56 y 57 los mapas de calidad obtenidos para cada especie.

En la figura 54 se acentúa la calidad química aceptable o tipo 4 del agua con respecto al ion Cl^- en la mayor parte de la cuenca del río Palmar específicamente hacia los centros poblados las Tumbas, Santa Lucía y los Claros. Puede observarse en la citada figura que el mapa de distribución espacial de la calidad química coincide bastante bien con el obtenido para el Na^+ , puesto que se trata de las aguas de la facies hidrogeoquímicas tipo $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$, asociadas con la presencia de aguas meteóricas mezcladas con las aguas connatas.

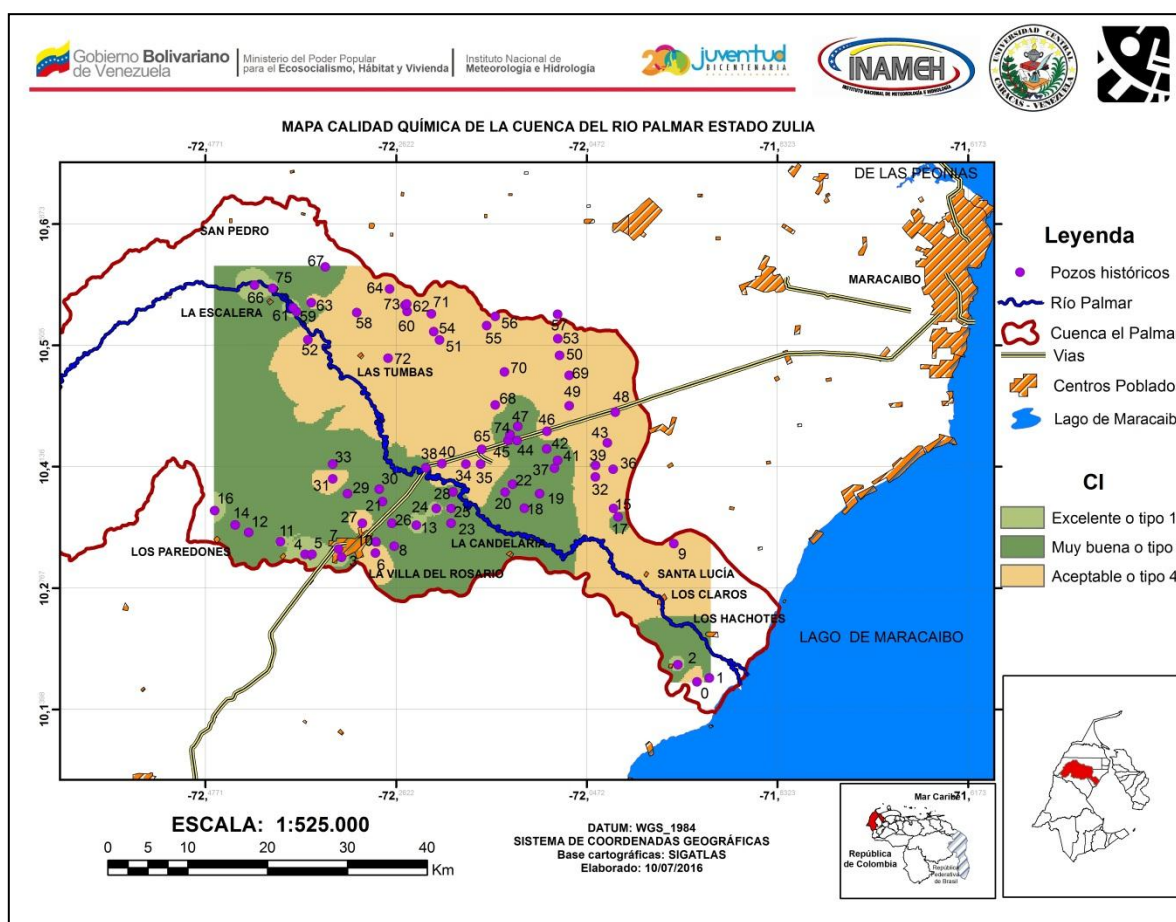


Figura 54. Mapa calidad química para el Cl^- .

Por su parte, la calidad química para el HCO_3^- se muestra en la figura 55, obsérvese que en la parte media de la cuenca, el agua pertenece a la clasificación tipo 1 o excelente para el consumo humano agrícola e industrial; mientras que, en

el sur y en algunas zonas de la parte alta de la cuenca el agua resulta ser de tipo 2 o muy buena. Asimismo, en la parte media y alta de la cuenca se exhiben zonas donde la calidad del agua es aceptable o tipo 4, destinadas a la armonía paisajística. El aporte de esta especie química en dicha zona de estudio puede estar asociada a la presencia de carbonatos, lo cual es común en ambientes calcáreos, donde la circulación de aguas ricas en CO_2 puede producir soluciones altamente sobresaturadas con respecto al CaCO_3 , pero también puede ser consecuencia de un proceso de mezcla con aguas cargadas de calcio o bicarbonatos.

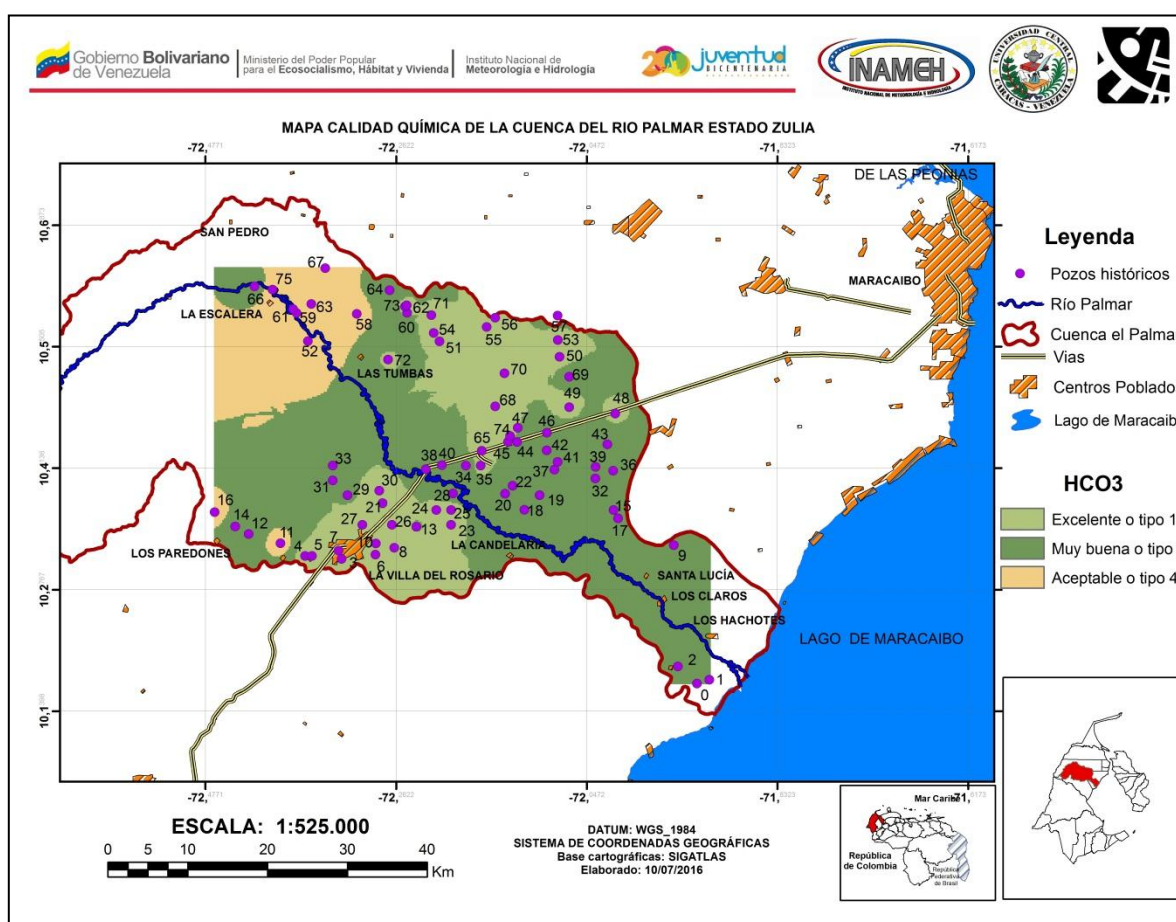


Figura 55. Mapa calidad química para el HCO_3^- .

En cuanto a las especies iónicas SO_4^{2-} y NO_3^- las figuras 56 y 57 ilustran los mapas obtenidos para las especies correspondientes, notándose que en la mayor parte de la cuenca la calidad del agua pertenece a las clasificaciones excelente o

tipo 1 y muy buena o tipo 2. En cuanto al SO_4^{2-} , se puede observar en la figura 56 que existe un grupo de muestras (MASEP-34, MASEP-52, MASEP-55, MASEP-56, MASEP-64) donde la calidad química es aceptable o tipo 4, las cuales son destinadas a la armonía paisajística según el Decreto Presidencial N° 883. Por su parte, las actividades antrópicas de la zona de estudio son las responsables de la contaminación por NO_3^- en las aguas subterráneas. Asimismo, en algunos sectores de la cuenca probablemente el uso de fertilizantes y las actividades ganaderas pueden estar originando la presencia de esta especie en alta concentración, particularmente en las zonas donde se encuentran las muestras MASEP-12 Y MASEP-68 que reflejan un tipo de agua en el cual su uso está destinado a la armonía paisajística, no obstante no se descarta la lixiviación de las aguas servidas desde las deterioradas redes de distribución.

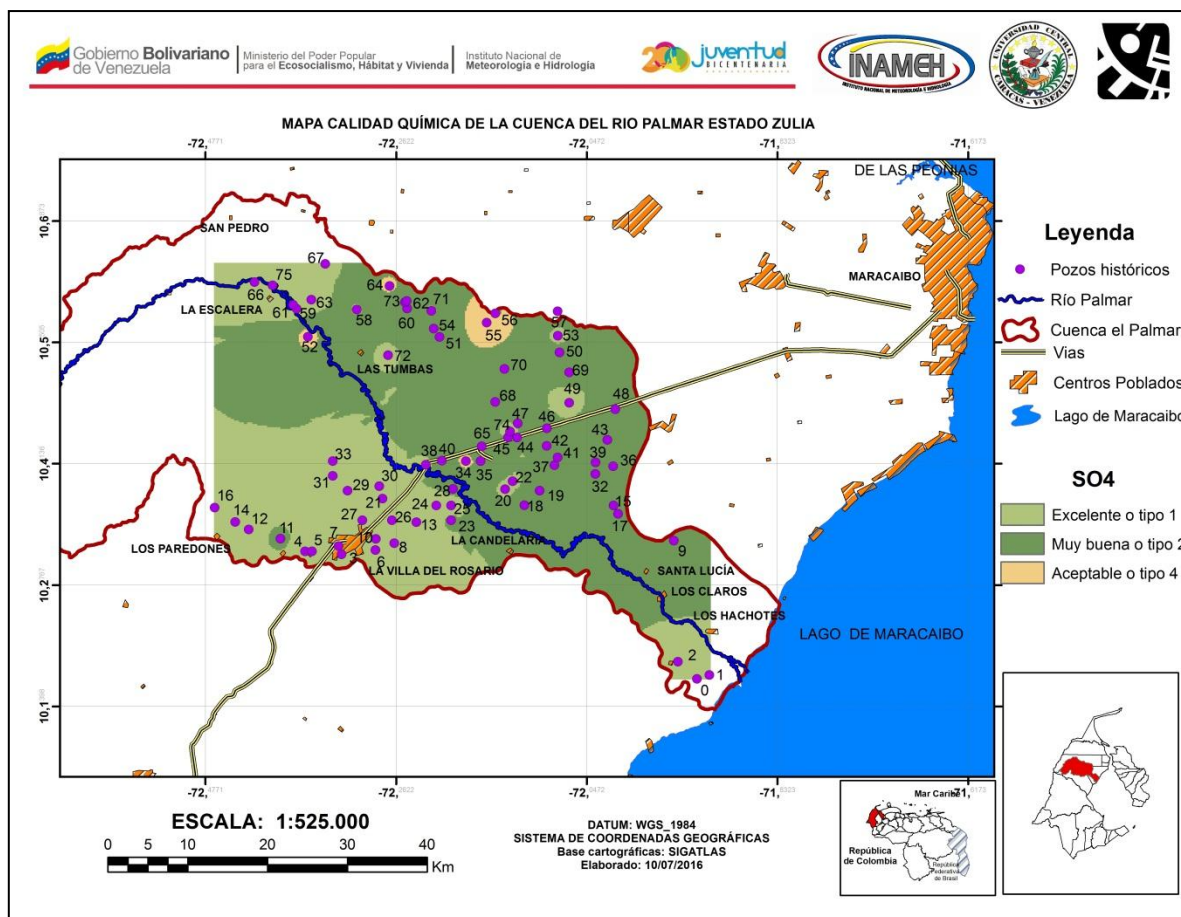


Figura 56. Mapa calidad química para el SO_4^{2-} .

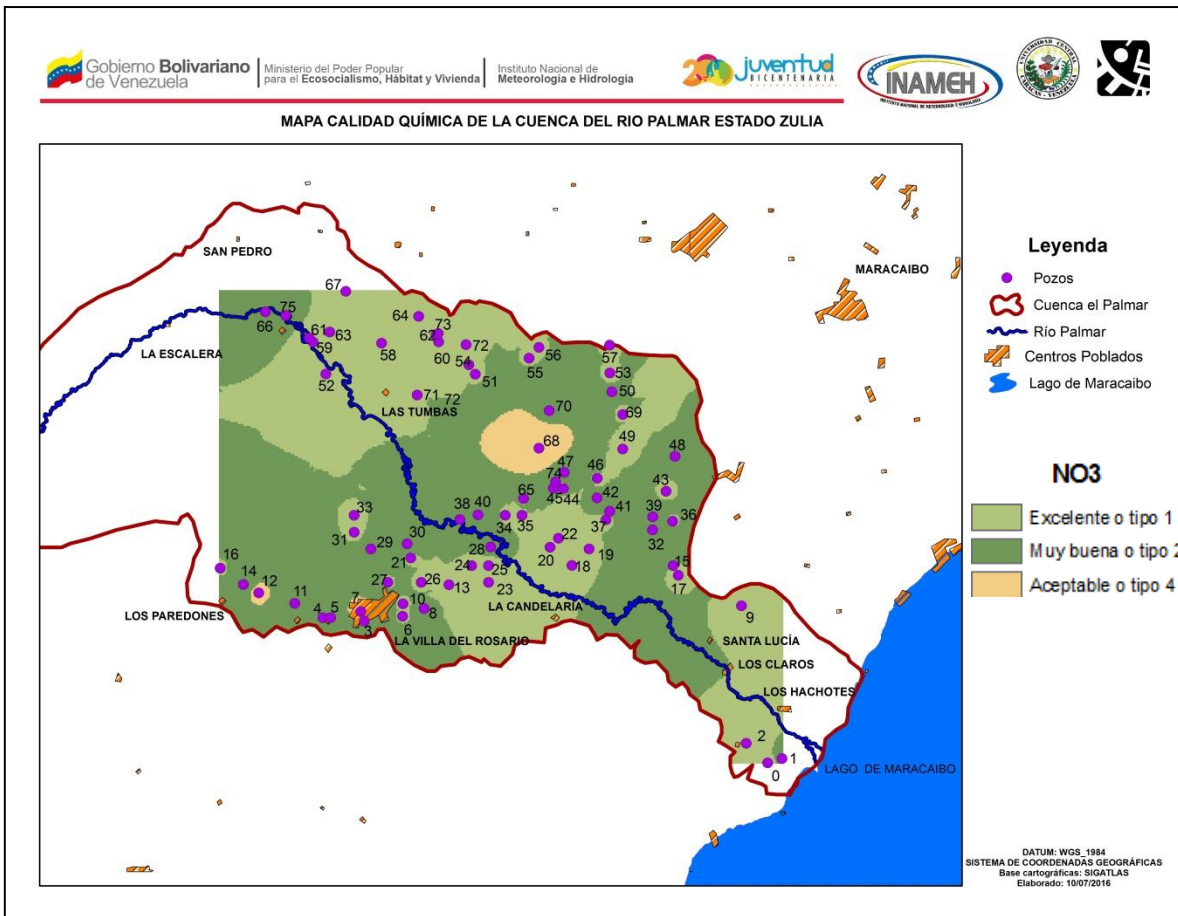


Figura 57. Mapa calidad química para el NO_3^- .

Por su parte, el mapa de calidad final obtenido para la cuenca del río Palmar se muestra en la figura 58. Como se puede observar la calidad del agua para el consumo humano, uso agrícola e industrial resulta ser excelente y muy buena en la mayor parte de la cuenca, exceptuando las zonas donde se encuentran las muestras MASEP-09, MASEP-34, MASEP-35, MASEP-36, MASEP-55, MASEP-56, MASEP-60 y MASEP-64, las cuales presentan calidad de agua aceptable o tipo 4, destinadas a la armonía paisajística, esta última clasificación obtenida podría deberse las actividades ganaderas y agrícolas que se realizan al noreste, sureste y zona central de la cuenca del río Palmar.

En resumen, con la herramienta estadística Fuzzy Set asociada al Sistema de Información Geográfica ArcGIS 10.2 permite reconocer a partir de mapas generados, las zonas donde la calidad del agua es excelente o tipo 1, muy buena

o tipo 2 y aceptable o tipo 4, empleando los intervalos de concentración recomendados por el Decreto Presidencial N° 883, cabe destacar que para otros países la normativa que se emplea es diferente a la establecida en nuestra nación.

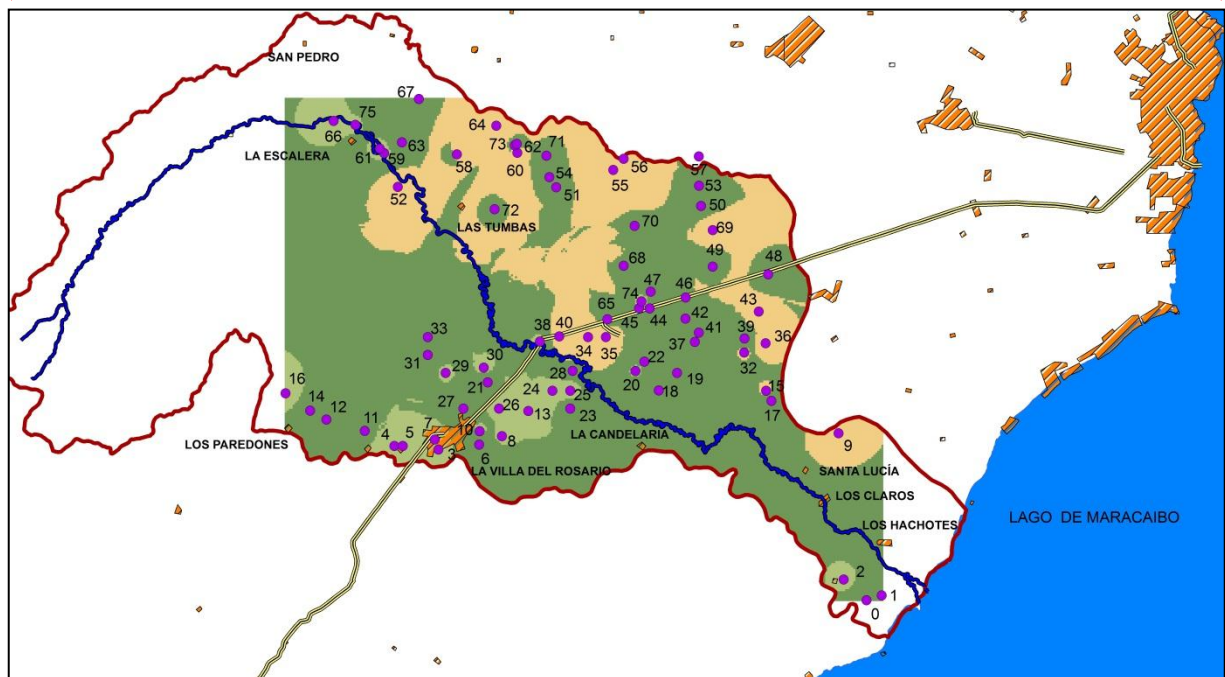
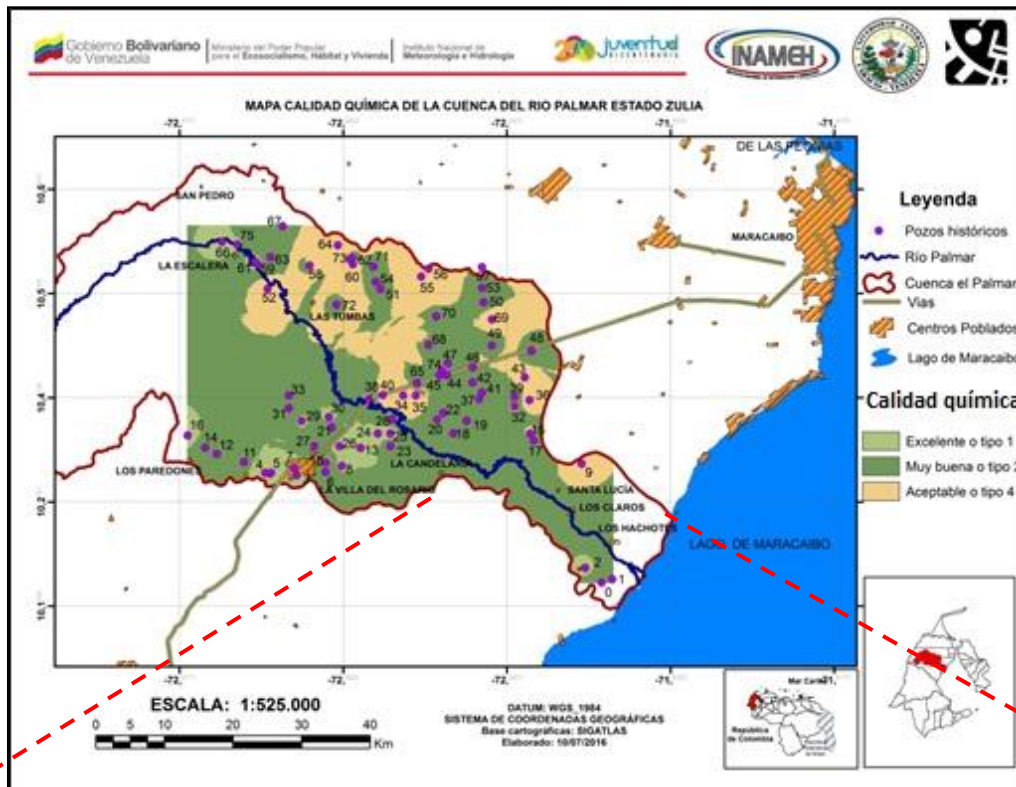


Figura 58. Calidad química a partir del método estadístico Fuzzy Set.

VII.8 Índice de calidad para riego

Tanto la calidad del agua de riego como el manejo adecuado del riego son esenciales para la producción exitosa de cultivos. La calidad del agua de riego afecta tanto el rendimiento de los mismos, como a las condiciones físicas del suelo, incluso si todas las demás condiciones y prácticas de producción son favorables y óptimas. Además, los diversos cultivos requieren distintas calidades de agua de riego. Por lo tanto, es muy importante realizar un análisis del agua de riego antes de seleccionar el sitio y los cultivos a producir. La calidad de algunas fuentes de agua puede variar significativamente de acuerdo a la época del año, es por ello que se recomienda tomar más de una muestra, en distintos períodos del año. ^[32]

Asimismo, existe un índice de calidad de riego a partir de la relación de absorción de sodio (RAS) que permite conocer la adecuación del agua para el riego. En esta sección son discutidos los valores obtenidos para dicha relación correspondiente al inventario de muestras de agua subterránea, los cuales se encuentran ilustrados en el Apéndice A. Asimismo, en la figura 59, 60, 61 y 62 se ilustra el gráfico obtenido para dichas muestras, a partir del programa EASY-QUIM.4, este consiste en clasificar el peligro de sodificación de los suelos en bajo (1), medio (2), alto (3) y muy alto (4). En la tabla C.4 correspondiente al Apéndice C se resume la clasificación obtenida para cada muestra de agua subterránea. Asimismo, se obtuvo que para el 68,42% de las muestras el grado de sodificación del suelo se encuentra en peligro bajo, un 26,32% de las muestras entraron en la clasificación peligro medio, 2,36% de las muestras se exhibe como peligro alto y finalmente el 2,36% de las muestras restantes entraron en la clasificación peligro muy alto. Estos resultados indican que las muestras en su mayoría están caracterizadas por poseer un peligro de sodificación bajo (1) y medio (2), por lo cual son aptas para el riego.

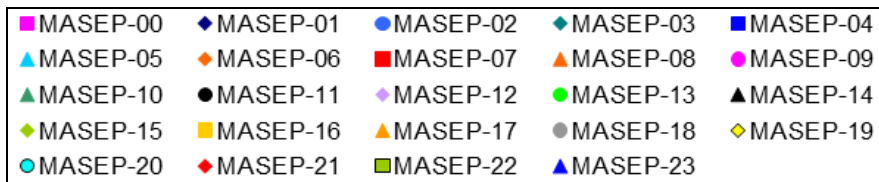
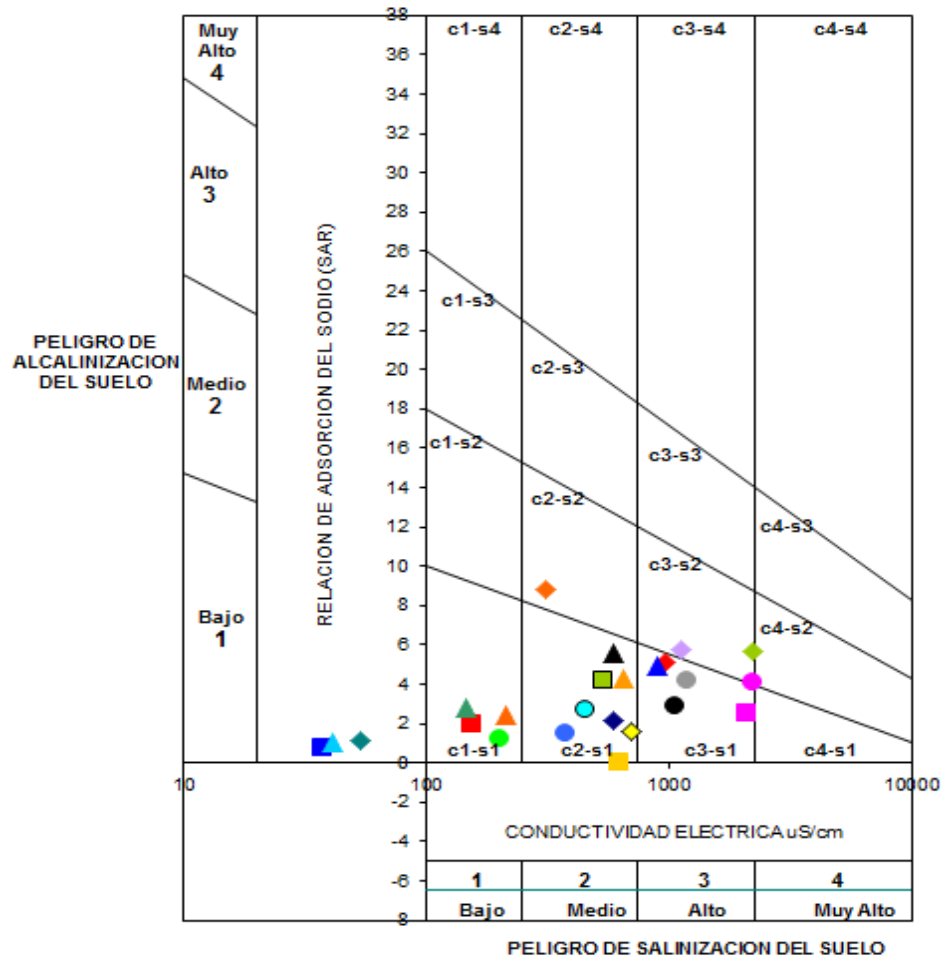


Figura 59. Peligro de sodificación para las muestras MASEP-00 a MASEP-23

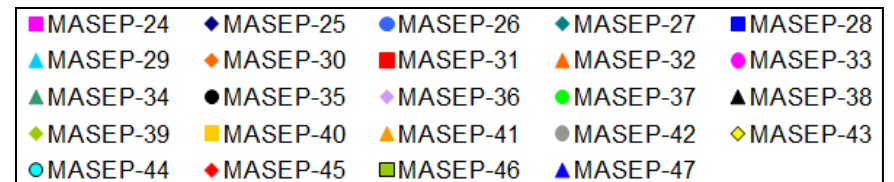
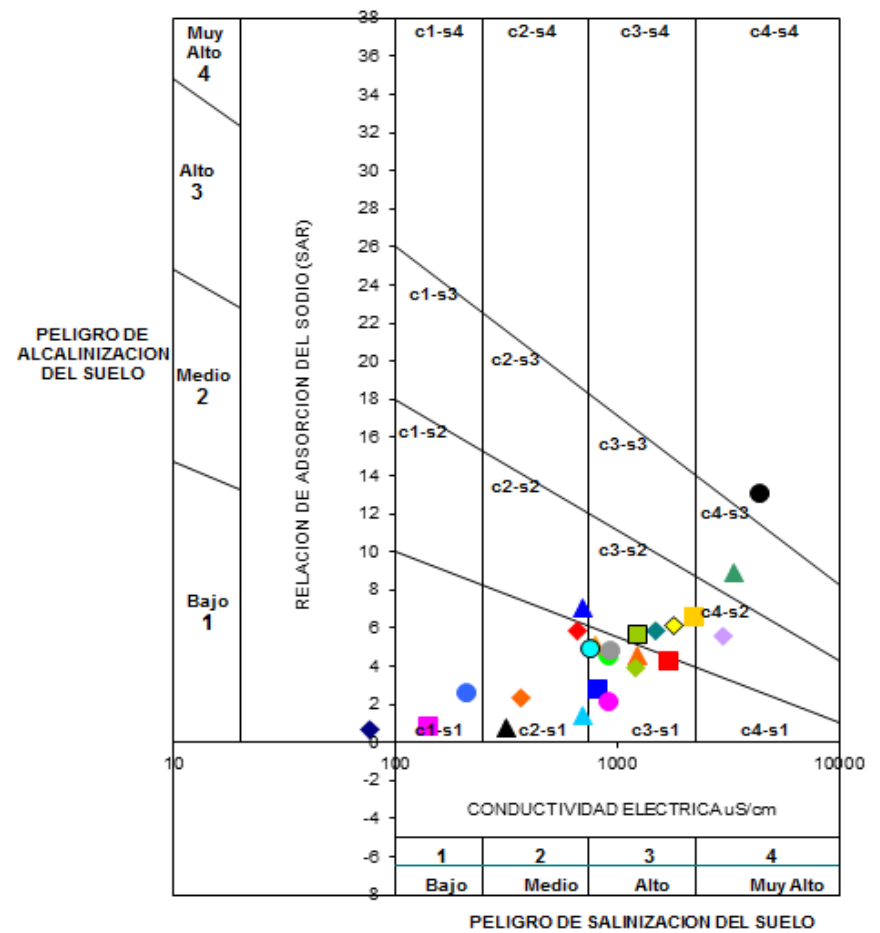


Figura 60. Peligro de sodificación para las muestras MASEP-24 a MASEP-47

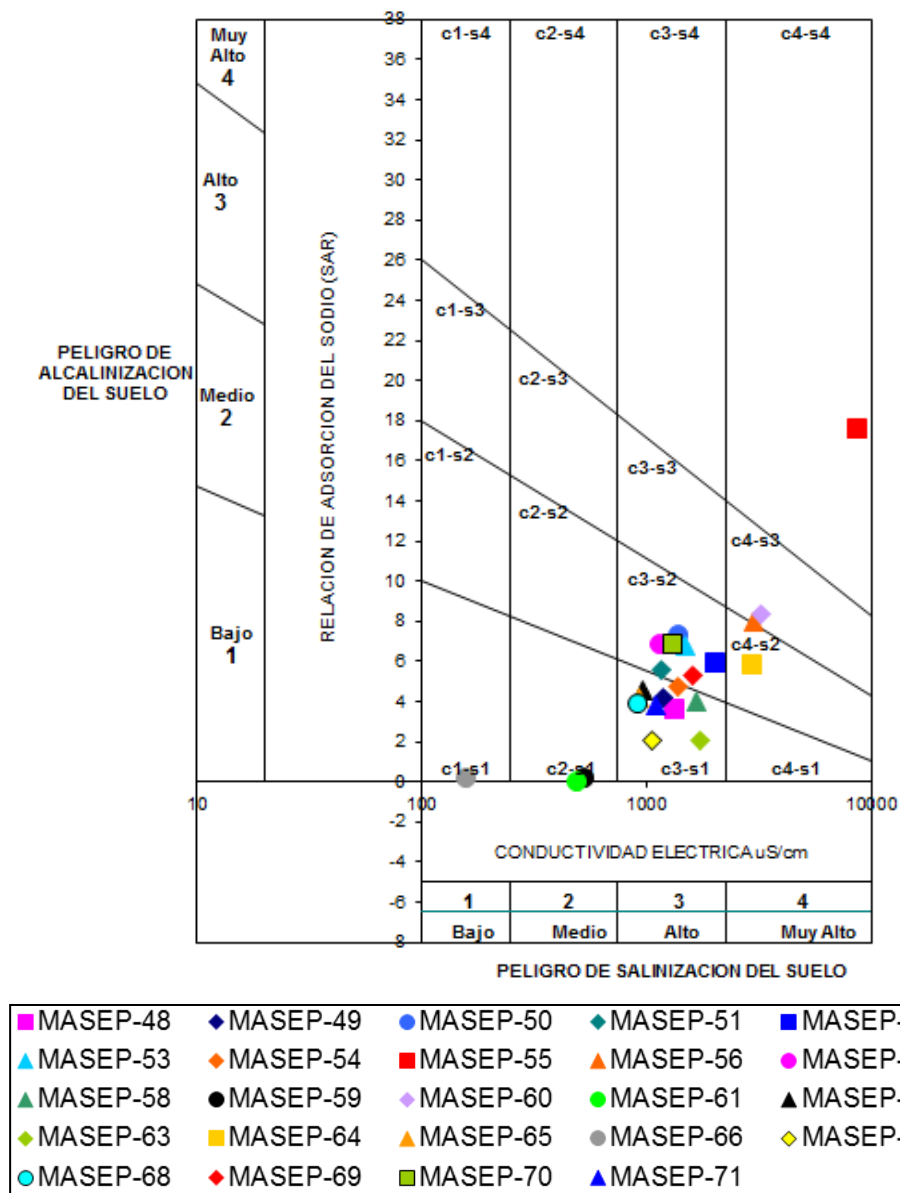


Figura 61. Peligro de sodificación para las muestras MASEP-48 a MASEP-71

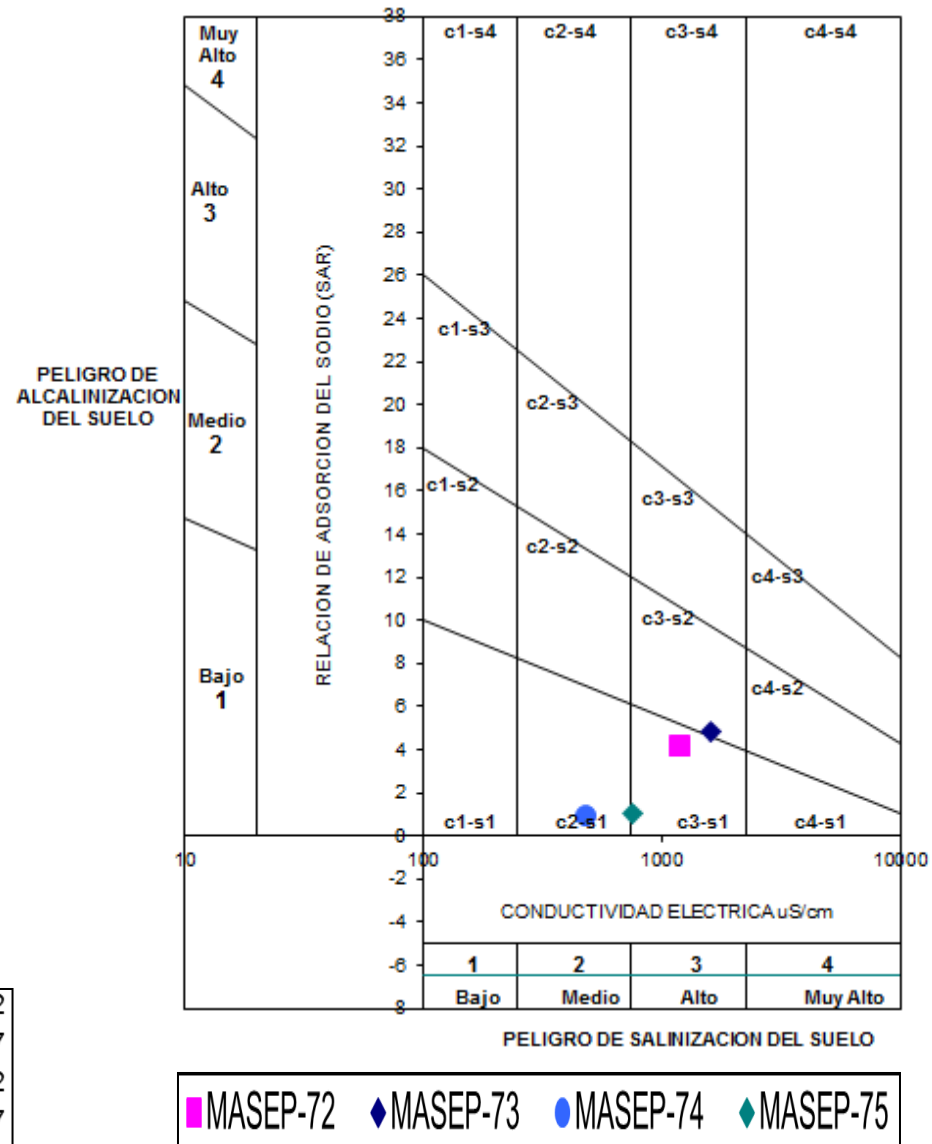


Figura 62. Peligro de sodificación para las muestras MASEP-72 a MASEP-75

VIII. CONCLUSIONES

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

1. En la cuenca del río Palmar, estado Zulia se identificaron cinco (5) tipos de agua, a saber: $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$.
2. Atendiendo a la concentración de sólidos disueltos totales (SDT) el 73,68% de las muestras de aguas se clasifican en aguas tipo dulce, mientras que el 26,32% restante se clasifican como aguas salobres.
3. Los principales procesos que controlan la composición química de las aguas subterráneas son el intercambio catiónico, mezcla de aguas connatas con aguas meteóricas, precipitación e hidrólisis de silicatos y aluminosilicatos como feldespato, el proceso de interacción agua-roca, así como el factor climático a través de la evaporación atmosférica.
4. Los factores que se consideran responsables de la composición química de las aguas subterráneas de la cuenca del río Palmar son principalmente la litología, el clima, el tiempo de residencia y las actividades antrópicas que involucra la ganadería y la agricultura.
5. En atención a lo establecido por la normativa para la clasificación y control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos del Decreto 883 de la Gaceta Oficial N° 5.021 (1995), se señala que para las especies químicas Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- y NO_3^- el porcentaje de muestras obtenido permitió inferir que la mayor cantidad de muestras se encuentran en la clasificación de aguas tipo 1 o excelente para el consumo doméstico, industrial y agrícola. Asimismo, la calidad de agua en cuanto a los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad también se ubicó en aguas tipo o excelente para casi la totalidad de las muestras, mientras que

para las especies químicas Na^+ , K^+ y Cl^- aproximadamente la mitad del inventario de muestras entraron en la clasificación de aguas tipo 1 o excelente y el restante de las muestras se ubicó en la clasificación tipo 4 o aceptables destinadas a la armonía paisajística.

6. Empleando la herramienta estadística Fuzzy Set en conjunto con el Sistema de Información Geográfica ArcGIS 10.2 se logró obtener un mapa de calidad química que refleja geográficamente los sitios donde la calidad del agua resulta ser excelente o tipo 1, muy buena o tipo 2 y aceptable o tipo 4, esto en atención al Decreto Presidencial N° 883 (Gaceta Oficial N° 5.021 de 1995).
7. A partir de la relación de adsorción de sodio (RAS) se logró reconocer que las muestras en su mayoría poseen un peligro de sodificación bajo (1) y medio (2), por lo cual son aptas para el riego.

IX. RECOMENDACIONES

Con la finalidad de ampliar el estudio de la calidad de aguas de esta zona, se proponen las siguientes recomendaciones:

1. Realizar una nueva campaña de muestreo tomando en cuenta la captación de inventarios de muestras de aguas subterráneas y superficiales hacia la parte alta y baja de la cuenca lo cual permita abarcar una mayor zona de estudio, con el fin de conocer con buen detalle y profundizar la interpretación de los procesos y factores que controlan la composición química de estas aguas subterráneas.
2. Tomar en cuenta el estudio de especies orgánicas así como de parámetros bioquímicos como demanda química y biológica de oxígeno, coliformes totales, coliformes fecales análisis de sedimentos, turbidez, entre otros, con la finalidad de mejorar la caracterización de la calidad de las aguas.
3. Realizar un estudio de elementos traza como Li, Ba, Mn, Sr, B, Fe, Ni, entre otros, en toda la zona de estudio, con el fin de conocer en qué concentraciones están presentes estas especies en las aguas y conocer en qué grado están afectando la calidad química de las mismas.
4. Proyectar algunos estudios geofísicos con el propósito de establecer un modelo que permita aclarar el patrón estratigráfico del subsuelo; con el fin de complementar la información y resultados de este estudio que conlleven a mejorar el entendimiento del origen de las aguas de esta región.

X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Acosta B., J. (1999) *Ciencias de la Naturaleza Tecnología 6*. Editorial Santillana S. S. Caracas, Venezuela. 356p
- [2] López y Martínez (1993). Aguas subterráneas. Conocimiento y explotación. Instituto de Ingeniería Sanitaria. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires.
- [3] Davis, S. N. y De Wiest, R. J. M. (1971). *Hidrogeología*. Ediciones Ariel. Barcelona, España. 563p.
- [4] Pimienta J. (1979). *La Captación de Aguas Subterráneas*. Editores Técnicos Asociados, S.A. Barcelona, España. 199p
- [5] Guevara A. (1996). *Métodos de Análisis para la Evaluación de la Calidad del Agua*. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Lima, Perú. 50p
- [6] Albuquerque y Roaf (2012). *Apuntes de Hidráulica de Aguas Subterráneas y su Aprovechamiento*. Universidad de Chile. 18 p
- [7] Decarli F. (2009). *Aguas Subterráneas en Venezuela*. Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología. Caracas, Venezuela.
- [8] Casler Clark L., González E., Romero M., Toledo J., Brito J. (1990). *Inventario de la ictiofauna del Rio Palmar y Afluentes*. Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas Volumen 24.
- [9] López G., Juan., Fornés A., Juan M., Ramos G. Gerardo y Villarroya G. Fermín. (2009). *Las aguas subterráneas: Un recurso natural del subsuelo*. 4º Edición. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid. 100p.
- [10] Ordoñez J. (2011). *Aguas Subterráneas-Acuíferos*. Cartilla Técnica. Lima, Perú. 44p

- [11] Vardón, M (2009) Introducción al Sistema de Cuencas Ambientales y Económicas Integradas del Agua, Taller Técnico de Compilación de Cuentas del Agua en América Latina, Santiago de Chile.
- [12] Chereque W. (1989). *Hidrología para Estudiantes de Ingeniería Civil*. Pontifica Universidad Católica del Perú. 230p
- [13] Machuca M., López J.A., Mediavilla C. (2011). *Guía Didáctica de los Acuíferos del Parque Natural Sierra Norte de Sevilla Volumen 1 Las Aguas Subterráneas*. Sevilla, España. 87p
- [14] Fagundo, J. y González, P. (2005). *Hidrogeoquímica*. Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional. La Habana, Cuba. 314p.
- [15] Porras, J., et al. (1985). *Calidad y Contaminación de las Aguas Subterráneas en España*. Instituto Geológico y Minero de España. (I.G.M.E).
- [16] Custodio, E. y Llamas, M. (1976). *Hidrología Subterránea*. Edición Omega, S.A. Barcelona, España, 2359 p.
- [17] White, D.E (1957). *Magmatic, connate and metamorphic water*. Geological Society American Bull. 659-682p.
- [18] Gil J. (2011). *Recursos Hidrogeológicos*. Disponible: <http://ciberia.ya.com/elbrocense/recursos.html> [Consulta: 2015, Mayo]
- [19] Pérez, J. (1986) *Introducción al Estudio de la Geología Subterránea*. Caracas, Venezuela. 256p
- [20] Hem, J. D. (1985). *Study and interpretation of the characteristics of natural water*, U.S Geological Survey, Washington, 363 p.
- [21] Fetter, C.W. (2000). *Applied Hydrogeology*. 4th Edition Prentice-Hall, New Jersey, USA. 588p.
- [22] Rodríguez J.M, Marín R (2001) *Fisicoquímica de Aguas Madrid*. Ediciones Díaz de Santos S.A. Madrid, España

- [23] Martínez E., Martínez P., Castaño S. (2005) *Fundamentos de Hidrología*. Ediciones Mundi-Prensa. México. 284p
- [24] Montero, R. (1996). Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas asociadas a zonas de explotación de hidrocarburos. Trabajo de ascenso. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. 203p
- [25] Gaceta Oficial N° 5021, Decreto Presidencial 883, 1995, Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Sub-Comisión de Aguas, Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales.
- [26] Venkatramanan S., Chung Y., Rajesh R., Lee S. Y., Ramkumar T., Prasanna M. V, (2015). *Comprehensive studies of hydrogeochemical processes and quality status of groundwater with tools of cluster, grouping analysis, and fuzzy set method using GIS platform*, Ulsan City, Korea.
- [27] González C. (2010) *Lógica difusa*. Universidad de Castilla-La Mancha, España 29p
- [28] Pizarro, F. 1985. *Drenaje Agrícola y Recuperación de Suelos Salinos*, 2ª edición. Agrícola Española. Madrid, España.
- [29] Lesser, I. 1987. *Geohidrología*. Departamento de Irrigación. Universidad Autónoma Chapingo, Chapingo, Estado de México
- [30] Carter, D. L. 1975. *Problems of salinity in agriculture*. Plants in salineenvironments. Springer. Berlin. pp. 25-76.
- [31] De Pascale, S. and G. Barbieri. 1995. *Effects of soil salinity from long-term irrigation with saline-sodic water on yield and quality of winter vegetable crops*. Sci. Hortic. pp. 145-157.
- [32] Ortiz, O. M. 1997. *La Calidad de las Aguas de Riego*. Universidad Autónoma Chapingo. Estado de México, México.

- [33] Hanson, B. 1993. *Agricultural Salinity and Drainage*. University of California Irrigations Programs, University of California. 141 p.
- [34] Ayers, R. S. y D. W. Westcot 1987. *La calidad del agua en la agricultura*. Folleto FAO Riesgo y Drenaje N° 29. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Roma
- [35] Suarez, D. 1981. *Relation between pHc and sodium adsorption ratio (SAR) and an alternate method of estimating SAR of soil or drainage waters*. Soil Sci Amer J. pp 469-475
- [36] INAMEH (2014). *Estudio de la Cuantificación de los Volúmenes Disponibles de Aguas Subterráneas en la cuenca del río Palmar estado Zulia*.
- [37] Graf, C., 1969. Estratigrafía Cuaternaria del Noroeste de Venezuela, *Asociación Venezolana de Geología, Mineralogía y Petrología*, Bol. Inf. 12(11): 393-416.
- [38] Hedberg, H. D., and L. C. Sass, 1937. Sinopsis de las formaciones geológicas de la parte occidental de la Cuenca de Maracaibo, Venezuela. Bol. Geol. y Min., Caracas, 1(2-4): 77-120.
- [39] Garner, A. H., 1926. Suggested nomenclature and correlation of geological formations in Venezuela. Amer. Inst. Min. Metall. Eng., Trans: 677-684.
- [40] Ingenieros Consultores de Venezuela, S.A., 1970. Estudio para el desarrollo de los recursos de aguas subterráneas en las regiones de Valencia, Barquisimeto, Coro, Pedregal, Maracaibo: Volumen V, Región de Maracaibo, Informe. Instituto Nacional de Obras Sanitarias.
- [41] Nagarajan R., Rajmohan N., Mahendran U., Senthamilkumar S., (2010). *Evaluation of groundwater quality and its suitability for drinking and agricultural use in Thanjavur city, Tamil Nadu, Kurdistan, India*.

[42] Rajesh R., Brindha K., Murugan R., Elango L. (2011) *Influence of hydrogeochemical processes on temporal changes in groundwater quality in a part of Nalgonda district, Andhra Pradesh, India*

[43] Kord M, Moghaddam A. (2014). *Spatial analysis of Ardabil plain aquifer potable groundwater using fuzzy logic, Irán.*

[44] Gautam S, Maharana C., Sharma D., Singh A., Jayant K., and Sudhir K. (2015) *Evaluation of groundwater quality in the Chotanagpur Plateau region of the Subarnarekha River Basin, Jharkhand State, India.*

[45] Betancourt, Y. (2012) *Estudio de la Calidad Química y Tipos de Agua Subterránea en el Sector Santa Lucía de los Valles Del Tuy, Estado Miranda.* Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 103 p.

[46] Toro, D. (2012) *Estudio de la Calidad Química y Tipos de Aguas Subterráneas en la Zona Sur Oriental de la Isla de Margarita, Edo. Nueva Esparta, Venezuela.* Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 168 p.

[47] González, A. (2013) *Estudio de la calidad de agua de afluentes al humedal costero Laguna de Tacarigua, Edo Miranda. Venezuela.* Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 220 p.

[48] Pérez, J. (2013) *Estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas pertenecientes al acuífero “el taparo”, Península de Paraguaná, estado Falcón.* Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Departamento de Geoquímica. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 133 p.

[49] Mateus, N. (2015) *Estudio de la calidad química y tipos de aguas subterráneas presentes en la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay, estado Aragua, Venezuela.*

Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 158p

[50] American Public Health Association (APHA, 1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th Edition Washington DC.932-938p.

[51] Marín, M. (2002). *Análisis Químico de Suelos y Aguas*. Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia, España. 174 p.

[52] Kutos, O. (2012). *Estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas de la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay, estado Aragua*. Trabajo de grado, no publicado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela, 106p.

[53] Montero, L. (2006) *Estudio Geoquímico de las Aguas Subterráneas de la cuenca del Lago de Maracaibo, estado Zulia, Venezuela*. Tesis Doctoral, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. 325p

[54] Brahim, A (2015) *Hydrochemical processes regulating groundwater quality in the coastal plain of Al Musanaah, Sultanate of Oman*.

[55] Yanes, C. (1997). *Estudio geoquímico regional de los ríos del Escudo de Guayana*. Tesis Doctoral. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias y Facultad de Ingeniería. Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Universidad Central de Venezuela, 199p.

[56] Sánchez, C. (2005). *Evolución geoquímica de las aguas subterráneas*. Universidad de Salamanca. España. Disponible: <http://web.usal.es/javisan/hidro>. [Consulta: 2016, Junio]

[57] Brown, C.j., and Schoonen, M.A.A., 2004. *The origin of high sulfate concentrations in a coastal palin aquifer, Long Island, New York*. *Applied Geochemistry*, 19, 343-358.

- [58] Elhatip, H., 2003 Afsin, M., Kusu, Dirik, K., Kumac, Y., Kavumaci. *Influences of human activities and agricultura on groundwater quality of Kayseri-Incesu-Dokuzpinar springs, central Anatolian part of Turkey*, Environmental Geology, 44: 490-494.
- [59] Jin, Z., Chen, Y., Wang, F., and Oruga, N., 2004. *Detection of nitrate sources in urban groundwater by isotopic and chemical indicators, Hangzhou City, China*. Environmental Geology, 45: 1017-1024.
- [60] Gardner, K.K., and Vogel, R.M., 2005: Predicting ground water nitrate concentration from land use. Ground Water, 43, 3: 343-352.
- [61] Tarits, C., Aquilina, L., Ayraud, V., Pauwels, H., P. Davy, Touchard, F., and Tour, O., 2006. Oxido-reduction sequence related to flux variations of groundwater from a fractured basamente aquifer (Ploemeur area, France) Applied Geochemistry, 21: 29-47
- [62] Grassi, S., and Cortecchi, G., 2005. Hydrogeology and geochemistry of multilayered confined aquifer of the Pisa plain (Tuscany-central Italy). Applied Geochemistry, 20: 41-54
- [63] IGME (1993). Instituto Tecnológico Geominero de España. *Las aguas subterráneas. Importancia y Perspectivas*. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
Disponible:<https://books.google.co.ve/books?id=uLHdppaAiyYC&lpg=PA155&dq=manuel+varela+MOPT&hl=es&pg=PP1#v=onepage&q=manuel%20varela%20%20MOPT&f=false> [Consulta: 2016, Junio]
- [64] Rajmohan, E. y Elango, N. (2004). *Identification and evolution of hydrogeochemical processes in the groundwater environment in an area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India*. EnvironmentalGeology. 46, 47-61.

- [65] Datta, P. and Tyagi, S. (1996). *Major ion chemistry of groundwater in Delhi area: Chemical weathering processes and groundwater regime*. Journal of the Geological Society of India, 47, 179–188
- [66] Jalali, M., 2005. *Major ion chemistry of groundwaters in the Bahar, Hamadan, western Iran*. Environmental Geology, 47: 763-772
- [67] Narany, T., Ramli, M., Aris, A., Sulaiman, W., Juahir, H. y Fakharian, K. (2014). Identification of the Hydrogeochemical Processes in Groundwater Using Classic Integrated Geochemical Methods and Geostatistical Techniques, in Amol-Babol Plain, Iran. *TheScientificWorldJournal*. Vol. 2014, 15p.
- [68] Faublack, A. (2008). *Estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas de los sectores Barbacoas, estado Aragua y Cachama, estado Guárico Venezuela*. 2016, Trabajo especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas. 109p

Apéndice A

Tabla A.1 Datos de ubicación geográfica y parámetros fisicoquímicos suministrados por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH, 1973) y Montero (2006)

MUESTRA	Longitud	Latitud	FECHA	Prof. (mts)	Cond. (µS/cm)	pH	MUESTRA	Longitud	Latitud	FECHA	Prof. (mts)	Cond. (µS/cm)	pH
MASEP-00	-71,9228	10,1708	2004	80	2060,0	6,89	MASEP-19	-72,1000	10,3833	1973	---	700	6,50
MASEP-01	-71,9086	10,1753	2004	108	593,0	7,05	MASEP-20	-72,1389	10,3850	1973	---	450	6,80
MASEP-02	-71,9442	10,1903	2004	100	368,0	6,92	MASEP-21	-72,2772	10,3744	2004	100	960,0	5,91
MASEP-03	-72,3233	10,3117	2004	---	53,7	5,24	MASEP-22	-72,1306	10,3939	1973	---	530	6,70
MASEP-04	-72,3644	10,3150	2004	97	36,7	5,21	MASEP-23	-72,2000	10,3500	1973	---	900	6,80
MASEP-05	-72,3567	10,3150	2004	88	41,4	4,87	MASEP-24	-72,2167	10,3667	1973	---	140	6,50
MASEP-06	-72,2853	10,3164	2004	14	311,0	4,60	MASEP-25	-72,2000	10,3667	1973	---	77	5,90
MASEP-07	-72,3267	10,3211	2004	80	152,0	5,48	MASEP-26	-72,2667	10,3500	1973	---	210	5,50
MASEP-08	-72,2639	10,3242	2004	120	214,0	5,84	MASEP-27	-72,3000	10,3500	1973	---	1500	7,80
MASEP-09	-71,9489	10,3269	2004	---	2170,0	6,46	MASEP-28	-72,1978	10,3853	2004	90	815,0	6,33
MASEP-10	-72,2847	10,3289	2004	110	145,0	5,50	MASEP-29	-72,3167	10,3833	1973	---	700	7,40
MASEP-11	-72,3922	10,3292	2004	105	1037,0	6,45	MASEP-30	-72,2808	10,3883	2004	100	368,0	5,63
MASEP-12	-72,4281	10,3397	2004	30	1125,0	6,18	MASEP-31	-72,3333	10,4000	1973	---	1710	6,50
MASEP-13	-72,2392	10,3478	2004	120	196,0	6,17	MASEP-32	-72,0372	10,4022	2004	156	1248,0	6,32
MASEP-14	-72,4433	10,3481	2004	20	592,0	6,17	MASEP-33	-72,3333	10,4167	1973	---	910	6,80
MASEP-15	-72,0167	10,3667	1973	---	2200	6,60	MASEP-34	-72,1833	10,4167	1973	---	3400	6,40
MASEP-16	-72,4664	10,3642	2004	---	618,0	6,79	MASEP-35	-72,1667	10,4167	1973	---	4400	5,40
MASEP-17	-72,0117	10,3572	1973	---	650	6,70	MASEP-36	-72,0172	10,4108	2004	125	2990,0	6,15
MASEP-18	-72,1172	10,3669	1973	---	1150	6,80	MASEP-37	-72,0833	10,4122	2004	100	913,0	5,97

Tabla A.1... Continuación

MUESTRA	Longitud	Latitud	FECHA	Prof. (mts)	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	pH	MUESTRA	Longitud	Latitud	FECHA	Prof. (mts)	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	pH
MASEP-38	-72,2283	10,4125	2004	---	318,0	7,42	MASEP-57	-72,0797	10,5856	2004	72	1150,0	6,00
MASEP-39	-72,0369	10,4153	2004	150	1206,0	6,47	MASEP-58	-72,3061	10,5875	2004	16	1678,0	6,61
MASEP-40	-72,2103	10,4172	2004	141	2210,0	6,77	MASEP-59	-72,3742	10,5886	2004	12	531,0	6,63
MASEP-41	-72,0797	10,4208	2004	160	803,0	5,99	MASEP-60	-72,2494	10,5889	2004	60	3220,0	5,73
MASEP-42	-72,0922	10,4339	2004	100	933,0	5,91	MASEP-61	-72,3781	10,5928	2004	18	492,0	6,95
MASEP-43	-72,0236	10,4406	2004	130	1791,0	6,23	MASEP-62	-72,2519	10,5958	2004	117	971,0	5,69
MASEP-44	-72,1256	10,4433	2004	150	756,0	5,67	MASEP-63	-72,3575	10,5986	2004	---	1735,0	6,80
MASEP-45	-72,1356	10,4436	2004	180	666,0	5,77	MASEP-64	-72,2692	10,6142	2004	120	2930,0	5,97
MASEP-46	-72,0919	10,4536	2004	180	1249,0	5,70	MASEP-65	-72,1653	10,4333	1973	--	940	4,90
MASEP-47	-72,1247	10,4592	2004	140	702,0	5,91	MASEP-66	-72,4214	10,6186	2004	---	157,0	7,57
MASEP-48	-72,0147	10,4753	2004	164	1328,0	6,76	MASEP-67	-72,3417	10,6392	2004	18	1071,0	6,60
MASEP-49	-72,0667	10,4825	2004	90	1189,0	5,80	MASEP-68	-72,1500	10,4833	1973	--	910	5,50
MASEP-50	-72,0775	10,5392	2004	108	1377,0	5,54	MASEP-69	-72,0667	10,5167	1973	--	1600	6,10
MASEP-51	-72,2131	10,5567	2004	140	1170,0	5,73	MASEP-70	-72,1397	10,5206	1973	--	1300	6,50
MASEP-52	-72,3614	10,5569	2004	12	2010,0	6,69	MASEP-71	-72,2708	10,5361	1973	--	1100	6,50
MASEP-53	-72,0794	10,5581	2004	100	1496,0	6,76	MASEP-72	-72,2222	10,5861	1973	--	1200	6,40
MASEP-54	-72,2194	10,5661	2004	170	1380,0	5,81	MASEP-73	-72,2500	10,5972	1973	--	1600	6,80
MASEP-55	-72,1597	10,5728	2004	135	8670,0	5,47	MASEP-74	-72,1333	10,4500	1973	--	480	5,50
MASEP-56	-72,1500	10,5833	2004	79	3030,0	5,68	MASEP-75	-72,4011	10,6150	2004	12	759,0	7,26

Tabla A.2 Datos de concentraciones determinadas en mg/L para las especies químicas Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻ y para la alcalinidad, SDT y RAS realizadas por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) en conjunto con Hidrolago y Montero (2006)

MUESTRA	pH	Alcalinidad (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	STD (mg/L)	RAS
MASEP-00	6,89	238,3	165,17	2,93	195,9	61,8	562	291	29,5	<LD	1342	2,63
MASEP-01	7,05	266	75,71	1,34	66,2	15,6	39,7	325	9,75	1,01	569	2,17
MASEP-02	6,92	160,2	37,23	1,64	27,8	6,5	11,6	195	14,32	<LD	333	1,65
MASEP-03	5,24	8	5,4	1,07	0,7	0,6	6,6	10	1,18	<LD	39	1,12
MASEP-04	5,21	6	3,2	0,53	0,5	0,3	3,1	7	0,87	<LD	29	0,88
MASEP-05	4,87	6	4,4	0,22	0,7	0,3	5,2	7	<LD	1,71	31	1,08
MASEP-06	4,6	<ΔΔ	419,3	22,38	51,9	71,5	832	0	26,4	<LD	1434	8,84
MASEP-07	5,48	10	20,8	0,8	3,5	2,6	30,4	12	1,01	20,5	104	2,05
MASEP-08	5,84	44	21,4	4,82	1,2	2,8	26	53	6,25	1,26	123	2,45
MASEP-09	6,46	232,6	237,87	27,05	134,3	65	464,6	284	182,6	<LD	1436	4,21
MASEP-10	5,5	14	15,7	1,74	0,6	1,1	28,1	17	3,14	<LD	84	2,77
MASEP-11	6,45	426	127,8	2,81	98,4	26,7	53,4	520	87,5	0,58	943	2,94
MASEP-12	6,18	164	148,6	9,22	24	15,4	162	200	23,15	12,7	626	5,81
MASEP-13	6,17	76	17,7	12,64	0,7	7,8	18,6	93	<LD	<LD	165	1,32
MASEP-14	6,17	172	122,9	3,03	17,4	11,6	112	210	15,4	0,76	513	5,58
MASEP-15	6,6	240	275	23	60,8	71	492	293	133	0,5	1430	5,67
MASEP-16	6,79	368	6,9	0,9	128,9	6,3	18	449	15	<LD	642	0,16
MASEP-17	6,7	120	93	11	15	12	82	146	72	<LD	423	4,33
MASEP-18	6,8	163	145	7,5	56	17,5	173	199	133	0,1	<LD	4,33
MASEP-19	6,5	240	64	4	72	24	73	293	60	<LD	462	1,67
MASEP-20	6,8	147	57	7,5	17	8	18	179	28	<LD	293	2,85
MASEP-21	5,91	80	114,2	11,91	15	13,4	237,6	98	35,6	<LD	539	5,15
MASEP-22	6,7	131	83	11	10	11	57	160	46	<LD	<LD	4,3
MASEP-23	6,8	56	120	24,5	21	14	190	68	73	<LD	585	4,97

Tabla A.2.... Continuación

MUESTRA	pH	Alcalinidad (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	STD (mg/L)	RAS
MASEP-24	6,5	54	11	13,2	2	6,3	9	65,9	1	<LD	91	0,86
MASEP-25	5,9	17	7,5	2,6	2,4	3,6	12	20,7	3	<LD	50	0,71
MASEP-26	5,5	17	28	2	0,8	4,6	42	20,7	10	<LD	137	2,66
MASEP-27	7,8	<LD	148	11	24	15	365	<LD	15	<LD	990	5,83
MASEP-28	6,33	144	88,1	23,97	23,6	29,9	164	176	76	1	599	2,84
MASEP-29	7,4	81	45	19	19	35	153	99	7	1,1	455	1,41
MASEP-30	5,63	16	43,3	1,94	12,2	8	98,4	20	3,5	2,94	201	2,36
MASEP-31	6,5	114	175	32,5	21	65	417	139	45	<LD	1112	4,25
MASEP-32	6,32	158,8	162,16	20,64	46,5	30,4	236,4	194	94,5	8,8	819	4,53
MASEP-33	6,8	159	77	17	20	44,5	152	194	40	0,03	592	2,19
MASEP-34	6,4	142	488	36,5	83	88	772	173	372	0,12	2210	8,88
MASEP-35	5,4	34	560	43	138	<LD	1240	41	285	<LD	2860	13,11
MASEP-36	6,15	184,7	357,72	23,88	146	100,4	857	225	243,25	<LD	1995	5,57
MASEP-37	5,97	88,9	117,95	16,41	30,9	12,5	188,5	108	57,3	<LD	546	4,51
MASEP-38	7,42	124	19,5	1,22	37	5,3	35,2	151	12,7	0,3	274	0,79
MASEP-39	6,47	206,3	151,35	17,66	76,1	22,3	200,7	252	108	<LD	846	3,91
MASEP-40	6,77	144	320	30,83	38,3	85,5	768	176	170	6,5	1623	6,57
MASEP-41	5,99	97,2	114,02	14,67	18,8	11,5	137,8	119	67,85	0,9	498	5,1
MASEP-42	5,91	95,4	124,83	15,17	22	17,6	179,2	116	66	1,58	556	4,8
MASEP-43	6,23	176,4	259,85	23,88	73,4	38,2	423	215	147	<LD	1207	6,11
MASEP-44	5,67	180	115,6	15	13,1	17	199,5	220	69,75	<LD	663	4,95
MASEP-45	5,77	76	92,1	12,55	4,8	8,5	110,7	93	69,05	0,31	402	5,85
MASEP-46	5,7	68	162,9	22,49	20,2	26	362,9	83	80,1	<LD	771	5,64
MASEP-47	5,91	68	110	23,25	4,6	8,4	129,8	83	81,2	<LD	450	7,05

Tabla A.2.... Continuación

MUESTRA	pH	Alcalinidad (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ⁺⁺ (mg/L)	Mg ⁺⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	STD (mg/L)	RAS
MASEP-49	5,8	48	142,9	27,89	21,7	39,1	380	59	15,34	<LD	702	4,23
MASEP-50	5,54	56,2	249,84	34,31	15,7	43,2	525	69	65,25	0,46	1016	7,36
MASEP-51	5,73	62,3	144,48	26,61	13,8	22	298	76	81	<LD	675	5,61
MASEP-52	6,69	428	354	8,98	165,8	64,2	570	522	374	<LD	2124	5,9
MASEP-53	6,76	41,4	228,05	8,46	13,4	43,3	475	51	35,7	<LD	871	6,8
MASEP-54	5,81	61,9	161,18	25,36	18,8	40,5	372	76	107,1	<LD	828	4,78
MASEP-55	5,47	56,9	1464,58	27,37	122,2	241,7	2957	69	724	<LD	5620	17,63
MASEP-56	5,68	56,2	378,62	16,41	42,4	77,6	953,2	69	252,2	<LD	1802	7,97
MASEP-57	6	114,5	150,92	24,87	10,6	15,7	318,2	140	90	<LD	760	6,87
MASEP-58	6,61	428,8	200,54	3,06	96,1	54,8	284,6	523	51	<LD	1243	4,04
MASEP-59	6,63	311	9,93	1,24	98,7	12,1	8,2	379	7,05	<LD	550	0,25
MASEP-60	5,73	68,8	476,68	63,42	67,6	107,3	1054,3	84	153,75	<LD	2021	8,37
MASEP-61	6,95	336	0,8	1,37	111,1	12,9	2,4	410	6,18	<LD	568	0,02
MASEP-62	5,69	59,8	125,32	22,63	15,3	25,3	240	73	46,6	<LD	561	4,56
MASEP-63	6,8	486	112,06	4,98	160,8	37,7	292,6	593	<LD	<LD	1223	2,06
MASEP-64	5,97	118,8	404,52	30,84	238,8	75,1	809	145	373	<LD	2154	5,84
MASEP-65	4,9	<LD	92	15,5	8,8	16,5	228	<LD	41	<LD	611	4,21
MASEP-66	7,57	92	4,5	0,92	30,2	3,6	1,1	112	6,5	1,72	174	0,21
MASEP-67	6,6	468	95,36	1,52	100,3	38,8	80,3	571	26,1	<LD	946	2,04
MASEP-68	5,5	44	115	17	20	27	265	54	60	60	601	3,93
MASEP-69	6,1	90	200	31	33,6	45,7	394	110	85	<LD	1040	5,26
MASEP-70	6,5	51	190	15	17	25	291	62	136	<LD	845	6,84
MASEP-71	6,5	52	125	27	8,8	43,7	295	63	25	<LD	715	3,82
MASEP-72	6,4	60	140	18	17,6	40	305	73	43	0,3	780	4,21
MASEP-74	5,5	86	3	0,2	0,3	0,3	3	0,8	0,8	<LD	317	0,92
MASEP-75	7,26	424	49,9	2,15	135,4	27	47,9	517	30,7	1,5	837	1,02

Apéndice B

Cálculos: porcentaje de error del balance iónico, conductividad ideal, límite de detección (LD), promedio, desviación estándar y coeficiente de variación.

Cálculo 1. Porcentaje de error del balance iónico

$$\%Balance\ iónico\ (BI) = \frac{\sum cationes - \sum aniones}{\sum cationes + \sum aniones} \times 100$$

Donde:

$\sum cationes$ = sumatoria de los cationes determinados, en meq/L

$\sum aniones$ = sumatoria de los aniones determinados, en meq/L

Tabla B.1. Tabla de resultados porcentaje de balance iónico

MUESTRA	$\sum cationes$ (meq/L)	$\sum aniones$ (meq/L)	%BI	MUESTRA	$\sum cationes$ (meq/L)	$\sum aniones$ (meq/L)	%BI
MASEP-00	22,12	21,23	2,06	MASEP-24	1,43	1,35	2,85
MASEP-01	7,92	6,66	8,65	MASEP-25	0,81	0,74	4,43
MASEP-02	3,58	3,83	-3,36	MASEP-26	1,69	1,73	-1,3
MASEP-03	0,35	0,37	-2,54	MASEP-27	9,15	10,61	-7,37
MASEP-04	0,2	0,23	-5,23	MASEP-28	8,08	9,1	-5,96
MASEP-05	0,26	0,29	-5,54	MASEP-29	6,27	6,1	1,37
MASEP-06	27,28	24,02	6,36	MASEP-30	3,2	3,22	-0,38
MASEP-07	1,32	1,4	-3,25	MASEP-31	14,84	14,98	-0,46
MASEP-08	1,34	1,75	-13,27	MASEP-32	12,4	11,95	1,85
MASEP-09	23,09	21,56	3,43	MASEP-33	8,44	8,3	0,86
MASEP-10	0,85	1,14	-14,6	MASEP-34	33,54	32,36	1,8
MASEP-11	12,74	11,85	3,61	MASEP-35	32,34	41,58	-12,49
MASEP-12	9,16	8,54	3,55	MASEP-36	31,72	32,93	-1,87
MASEP-13	1,77	2,04	-7,05	MASEP-37	8,12	8,29	-1
MASEP-14	7,25	6,93	2,23	MASEP-38	3,16	3,74	-8,36
MASEP-15	21,43	21,46	-0,07	MASEP-39	12,67	12,03	2,58
MASEP-16	7,28	8,18	-5,87	MASEP-40	23,65	28,19	-8,75
MASEP-17	6,06	6,2	-1,16	MASEP-41	7,22	7,26	-0,27
MASEP-18	10,73	10,91	-0,82	MASEP-42	8,36	8,36	0
MASEP-19	8,45	8,11	2,08	MASEP-43	18,72	18,52	0,54
MASEP-20	4,18	4,02	1,87	MASEP-44	7,46	10,68	-17,74
MASEP-21	7,12	9,04	-11,86	MASEP-45	5,26	6,08	-7,24
MASEP-22	5,3	5,19	1,03	MASEP-46	10,81	13,26	-10,19
MASEP-23	8,05	7,99	0,33	MASEP-47	6,29	6,71	-3,21

Tabla B.1... Continuación.

MUESTRA	Σ cationes (meq/L)	Σ aniones (meq/L)	%BI	MUESTRA	Σ cationes (meq/L)	Σ aniones (meq/L)	%BI
MASEP-48	13,65	11,49	8,55	MASEP-62	8,88	8,93	-0,32
MASEP-49	11,22	12,00	-3,34	MASEP-63	16,13	17,97	-5,41
MASEP-50	16,08	17,30	-3,63	MASEP-64	36,48	32,96	5,07
MASEP-51	9,46	11,34	-9,01	MASEP-65	6,20	7,28	-8,08
MASEP-52	29,18	32,42	-5,26	MASEP-66	2,02	2,03	-0,29
MASEP-53	14,37	14,97	-2,06	MASEP-67	12,38	12,17	0,89
MASEP-54	11,93	13,96	-7,83	MASEP-68	8,66	10,58	-9,98
MASEP-55	90,39	99,62	-4,86	MASEP-69	14,93	14,69	0,82
MASEP-56	25,38	33,26	-13,43	MASEP-70	11,55	12,03	-2,04
MASEP-57	9,02	13,14	-18,58	MASEP-71	10,16	9,87	1,44
MASEP-58	6,39	6,60	-1,63	MASEP-72	10,72	10,70	0,10
MASEP-59	18,11	17,66	1,25	MASEP-73	14,51	14,40	0,41
MASEP-60	34,56	34,31	0,36	MASEP-74	0,18	0,11	21,02
MASEP-61	6,68	6,92	-1,76	MASEP-75	11,20	10,49	3,27

Cálculo 2. Conductividad ideal

$$Cl (\mu S/cm) = Cl_{\text{cationes}} + Cl_{\text{aniones}}$$

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

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

C= concentración de cada especie expresada en mg/L

μ = conductividad equivalente de cada especie a 25 °C

[H⁺]= concentración de los protones del agua, determinado a partir de la medida del pH

Tabla B.2 Tabla de resultados obtenidos para la conductividad ideal de cada muestra.

MUESTRA	pH	[H ⁺]	Cond. Cat	Cond. Ani	Cond. Ideal	MUESTRA	pH	[H ⁺]	Cond. Cat	Cond. Ani	Cond. Ideal
MASEP-00	6.89	1,29E-07	6.89	1467,1	3907,18	MASEP-26	5.5	3,16E-06	5.5	121,9	296,81
MASEP-01	7.05	8,91E-08	7.05	208,83	566,34	MASEP-27	7.8	1,58E-08	7.8	806,15	1764,26
MASEP-02	6.92	1,20E-07	6.92	396,05	1257,72	MASEP-28	6.33	4,68E-07	6.33	99,09	236,28
MASEP-03	5.24	5,75E-06	5.24	98,24	335,63	MASEP-29	7.4	3,98E-08	7.4	413,64	1098,57
MASEP-04	5.21	6,17E-06	5.21	23,27	62,9	MASEP-30	5.63	2,34E-06	5.63	18,19	45,89
MASEP-05	4.87	1,35E-05	4.87	13,5	39,76	MASEP-31	6.5	3,16E-07	6.5	1070,39	2643,05
MASEP-06	4.6	2,51E-05	4.6	548	1514,17	MASEP-32	6.32	4,79E-07	6.32	645,55	2033,34
MASEP-07	5.48	3,31E-06	5.48	640,14	1388,37	MASEP-33	6.8	1,58E-07	6.8	535,67	1440,43
MASEP-08	5.84	1,45E-06	5.84	108,31	305,72	MASEP-34	6.4	3,98E-07	6.4	2401,48	5919,35
MASEP-09	6.46	3,47E-07	6.46	609,03	1482,82	MASEP-35	5.4	3,98E-06	5.4	3159,89	6682,22
MASEP-10	5.5	3,16E-06	5.5	2064,9	4542,9	MASEP-36	6.15	7,08E-07	6.15	421,63	1172,17
MASEP-11	6.45	3,55E-07	6.45	705,92	1490,14	MASEP-37	5.97	1,07E-06	5.97	78,05	166,37
MASEP-12	6.18	6,61E-07	6.18	858,81	2342,38	MASEP-38	7.42	3,80E-08	7.42	1824,57	4660,65
MASEP-13	6.17	6,76E-07	6.17	882,15	2076,81	MASEP-39	6.47	3,39E-07	6.47	106,85	249,48
MASEP-14	6.17	6,76E-07	6.17	971,66	2110,91	MASEP-40	6.77	1,70E-07	6.77	234,43	571,87
MASEP-15	6.6	2,51E-07	6.6	1492,39	3753,99	MASEP-41	5.99	1,02E-06	5.99	1283,7	2967,34
MASEP-16	6.79	1,62E-07	6.79	421,07	970,38	MASEP-42	5.91	1,23E-06	5.91	1113,49	2591,62
MASEP-17	6.7	2,00E-07	6.7	403,76	1043,19	MASEP-43	6.23	5,89E-07	6.23	2511,72	5144,56
MASEP-18	6.8	1,58E-07	6.8	739,71	1885,31	MASEP-44	5.67	2,14E-06	5.67	934,6	1884,06
MASEP-19	6.5	3,16E-07	6.5	473,24	1406,55	MASEP-45	5.77	1,70E-06	5.77	7588,41	16879,75
MASEP-20	6.8	1,58E-07	6.8	217,74	664,97	MASEP-46	5.7	2,00E-06	5.7	829,22	1831,16
MASEP-21	5.91	1,23E-06	5.91	474,77	1140,27	MASEP-47	5.91	1,23E-06	5.91	1030,84	2291,36
MASEP-22	6.7	2,00E-07	6.7	317,2	874,55	MASEP-48	6.76	1,74E-07	6.76	538,18	1809,19
MASEP-23	6.8	1,58E-07	6.8	578,83	1439,82	MASEP-49	5.8	1,58E-06	5.8	2574,93	6221,26
MASEP-24	6.5	3,16E-07	6.5	69,7	234,13	MASEP-50	5.54	2,88E-06	5.54	645,37	1587,49
MASEP-25	5.9	1,26E-06	5.9	46,01	134,47	MASEP-51	5.73	1,86E-06	5.73	310,11	1055,89

Tabla B.2.... Continuación

MUESTRA	pH	[H ⁺]	Cond. Cat	Cond. Ani	Cond. Ideal	MUESTRA	pH	[H ⁺]	Cond. Cat	Cond. Ani	Cond. Ideal
MASEP-52	6,69	2,04E-07	6,69	1064,92	2861,92	MASEP-64	5,97	1,07E-06	5,97	193,43	584,48
MASEP-53	6,76	1,74E-07	6,76	637,94	1996,09	MASEP-65	4,9	1,26E-05	4,9	556,39	1214,68
MASEP-54	5,81	1,55E-06	5,81	1081,3	3016,49	MASEP-66	7,57	2,69E-08	7,57	342,48	1208,97
MASEP-55	5,47	3,39E-06	5,47	2461,42	6419,28	MASEP-67	6,6	2,51E-07	6,6	2230,78	5353,19
MASEP-56	5,68	2,09E-06	5,68	581,65	1466,03	MASEP-68	5,5	3,16E-06	5,5	776,26	1695,09
MASEP-57	6	1,00E-06	6	579,36	1447,87	MASEP-69	6,1	7,94E-07	6,1	1066,51	2650,24
MASEP-58	6,61	2,45E-07	6,61	496,99	1260,01	MASEP-70	6,5	3,16E-07	6,5	894,07	2094,48
MASEP-59	6,63	2,34E-07	6,63	817,16	2141,92	MASEP-71	6,5	3,16E-07	6,5	719,67	1796,46
MASEP-60	5,73	1,86E-06	5,73	796,09	2170,94	MASEP-72	6,4	3,98E-07	6,4	778,88	1907,45
MASEP-61	6,95	1,12E-07	6,95	1309,96	3300,07	MASEP-73	6,8	1,58E-07	6,8	1061,82	2583,68
MASEP-62	5,69	2,04E-06	5,69	2406,94	5797,91	MASEP-74	5,5	3,16E-06	5,5	8,35	27,63
MASEP-63	6,8	1,58E-07	6,8	1509,14	4013,79	MASEP-75	7,26	5,50E-08	7,26	318,84	1106,17

Cálculo 3: Límite de detección (LD), valor promedio (\bar{X}), desviación estándar (s) y coeficiente de variación (CV).

El límite de detección fue calculado mediante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} S_m &= S_b + 3 S_a \\ LD &= (S_m - S_b)/m \end{aligned}$$

Donde:

S_m = mínima señal analítica
 S_b = promedio del intercepto de la recta de regresión
 S_a = desviación estándar del intercepto.
 LD = límite de detección

El valor promedio (\bar{X}) la desviación estándar (s) y el coeficiente de variación (CV) fueron calculados mediante las siguientes ecuaciones:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{N} \quad S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} \quad CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

Donde:
 \bar{X} = promedio
 X_i = concentración de las especies químicas
 N = número de muestras
 S = desviación estándar

En la tabla B.3 se presentan los parámetros estadísticos antes señalados, así mismo se muestran los límites de detección para las especies químicas consideradas

Tabla B.3 Promedio, desviación estándar, coeficiente de variación y límite de detección obtenidos para los parámetros medidos y para las especies químicas mayoritarias.

Variable	Promedio	S	CV	LD
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	1220	140	11,48	ND
pH	6,2	0,7	11,29	ND
Na^+ (mg/L)	159	22	13,84	0,5
K^+ (mg/L)	15	1	6,67	0,1
Ca^{2+} (mg/L)	47	6	12,77	0,2
Mg^{2+} (mg/L)	32	4	12,50	0,1
Cl^- (mg/L)	305	47	15,41	0,3
HCO_3^- (mg/L)	159	17	10,69	ND
SO_4^{2-} (mg/L)	80	13	16,25	0,4
NO_3^- (mg/L)	1,7	0,6	35,29	ND
STD (mg/L)	835	93	11,14	ND

ND: No detectado

APENDICE C

Tabla C.1. Tipos de aguas presentes en la cuenca del río Palmar, estado Zulia.

	Cloruradas sódicas			Cloruradas cálcicas y/o magnésicas	Bicarbonatadas cálcicas y/o magnésicas	Bicarbonatadas sódicas
	MASEP-03	MASEP-31	MASEP-51	MASEP-00	MASEP-01	MASEP-04
MASEP-05	MASEP-32	MASEP-52	MASEP-09	MASEP-02	MASEP-08*	
MASEP-06	MASEP-34	MASEP-53	MASEP-29	MASEP-11	MASEP-13	
MASEP-07	MASEP-35	MASEP-54	MASEP-33*	MASEP-16	MASEP-14*	
MASEP-08*	MASEP-36	MASEP-55	MASEP-58	MASEP-19	MASEP-20	
MASEP-10	MASEP-37	MASEP-56	MASEP-64	MASEP-24	MASEP-22*	
MASEP-12	MASEP-39	MASEP-57	---	MASEP-25	---	
MASEP-14*	MASEP-40	MASEP-60	---	MASEP-33*	---	
MASEP-15	MASEP-41	MASEP-62	---	MASEP-38	---	
MASEP-17	MASEP-42	MASEP-65	---	MASEP-59	---	
MASEP-18	MASEP-43	MASEP-68	---	MASEP-61	---	
MASEP-21	MASEP-44	MASEP-69	---	MASEP-63	---	
MASEP-22*	MASEP-45	MASEP-70	---	MASEP-66	---	
MASEP-23	MASEP-46	MASEP-71	---	MASEP-67	---	
MASEP-26	MASEP-47	MASEP-72	---	MASEP-75	---	
MASEP-27	MASEP-48	MASEP-73	---	---	---	
MASEP-28	MASEP-49	MASEP-74	---	---	---	
MASEP30	MASEP-50	---	---	---	---	
Total de muestras	15	18	17	5	14	3
	50					
%	65,79			6,58	18,42	3,95

Tabla C.2. Tabla subtipos de aguas presentes en la cuenca del río Palmar, estado Zulia.

MUESTRA	Subtipo de agua	MUESTRA	Subtipo de agua	MUESTRA	Subtipo de agua
MASEP-00	Ca ²⁺ -Na ⁺ -Cl ⁻ -HCO ₃ ⁻	MASEP-06	Na ⁺ -Mg ²⁺ -Cl ⁻ -HCO ₃ ⁻	MASEP-12	Na ⁺ -Ca ²⁺ -Cl ⁻ -HCO ₃ ⁻
MASEP-01	Na ⁺ -Ca ²⁺ -HCO ₃ ⁻ -Cl ⁻	MASEP-07	Na ⁺ -Cl ⁻	MASEP-13	Na ⁺ -Mg ²⁺ -HCO ₃ ⁻ -Cl ⁻
MASEP-02	Ca ²⁺ -Na ⁺ -HCO ₃ ⁻ -Cl ⁻	MASEP-08	Na ⁺ -Mg ²⁺ -HCO ₃ ⁻ -Cl ⁻	MASEP-14	Na ⁺ -Ca ²⁺ -HCO ₃ ⁻ -Cl ⁻
MASEP-03	Na ⁺ -Cl ⁻	MASEP-09	Na ⁺ -Ca ²⁺ -Cl ⁻ -HCO ₃ ⁻	MASEP-15	Na ⁺ -Mg ²⁺ -Cl ⁻ -HCO ₃ ⁻
MASEP-04	Na ⁺ -Cl ⁻	MASEP-10	Na ⁺ -Cl ⁻	MASEP-16	Na ⁺ -HCO ₃ ⁻
MASEP-05	Na ⁺ -Cl ⁻	MASEP-11	Na ⁺ -Ca ²⁺ -HCO ₃ ⁻	MASEP-17	Na ⁺ -Mg ²⁺ -HCO ₃ ⁻ -Cl ⁻

Tabla C.2... Continuación

MUESTRA	Subtipo de agua	MUESTRA	Subtipo de agua	MUESTRA	Subtipo de agua
MASEP-18	Na ⁺ - Ca ²⁺ -Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-38	Ca ²⁺ - HCO ₃ ⁻	MASEP-58	Na ⁺ - Mg ²⁺ - HCO ₃ ⁻ - Cl ⁻
MASEP-19	Ca ²⁺ - Na ⁺ -HCO ₃ ⁻ -Cl ⁻	MASEP-39	Na ⁺ - Ca ²⁺ -Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-59	Ca ²⁺ - HCO ₃ ⁻
MASEP-20	Na ⁺ -HCO ₃ ⁻	MASEP-40	Na ⁺ - Mg ²⁺ -Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	MASEP-60	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻
MASEP-21	Na ⁺ -Cl ⁻	MASEP-41	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-61	Ca ²⁺ - HCO ₃ ⁻
MASEP-22	Na ⁺ -HCO ₃ ⁻	MASEP-42	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-62	Na ⁺ - Mg ²⁺ -Cl ⁻
MASEP-23	Na ⁺ -Cl ⁻	MASEP-43	Na ⁺ - Ca ²⁺ - Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-63	Ca ²⁺ -Na ⁺ - HCO ₃ ⁻ -Cl ⁻
MASEP-24	Na ⁺ - Mg ²⁺ - HCO ₃ ⁻ -Cl ⁻	MASEP-44	Na ⁺ - Mg ²⁺ -Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-64	Na ⁺ - Ca ²⁺ -Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻
MASEP-25	Na ⁺ - Mg ²⁺ - HCO ₃ ⁻ -Cl ⁻	MASEP-45	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	MASEP-65	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻
MASEP-26	Na ⁺ -Cl ⁻	MASEP-46	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	MASEP-66	Ca ²⁺ -Na ⁺ - HCO ₃ ⁻ -Cl ⁻
MASEP-27	Na ⁺ - Mg ²⁺ -Cl ⁻	MASEP-47	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	MASEP-67	Ca ²⁺ -Na ⁺ - HCO ₃ ⁻ -Cl ⁻
MASEP-28	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-48	Na ⁺ - Ca ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	MASEP-68	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻
MASEP-29	Na ⁺ - Mg ²⁺ -Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-49	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-69	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻
MASEP-30	Na ⁺ -Cl ⁻	MASEP-50	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-70	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻
MASEP-31	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-51	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	MASEP-71	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻
MASEP-32	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-52	Na ⁺ - Ca ²⁺ - Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-72	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻
MASEP-33	Na ⁺ - Mg ²⁺ -Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-53	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻	MASEP-73	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻
MASEP-34	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ -SO ₄ ²⁻	MASEP-54	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	MASEP-74	-----
MASEP-35	Na ⁺ - Ca ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	MASEP-55	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	MASEP-75	Ca ²⁺ - HCO ₃ ⁻
MASEP-36	Na ⁺ - Mg ²⁺ -Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻	MASEP-56	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - SO ₄ ²⁻		
MASEP-37	Na ⁺ - Ca ²⁺ -Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻	MASEP-57	Na ⁺ - Mg ²⁺ - Cl ⁻ - HCO ₃ ⁻		

Tabla C.3. Obtención clasificación según diagramas de Schoeller

CLASIFICACIÓN	MUESTRA	TIPO DE AGUA	CLASIFICACIÓN	MUESTRA	TIPO DE AGUA
C1	MASEP-03	CLORURADA SODICA	C3	MASEP-09	CLORURADA SODICA
	MASEP-04			MASEP-18	
	MASEP-07			MASEP-37	
	MASEP-08			MASEP-39	
	MASEP-10			MASEP-52	
	MASEP-12			MASEP-58	
	MASEP-15		C4	MASEP-1	BICARBONATADA CALCICA

	MASEP-21			MASEP-19	
	MASEP-25		MASEP-38		
	MASEP-26		MASEP-67		
	MASEP-28		C5	MASEP-24	CLORURADA MAGNESICA
	MASEP-30			MASEP-29	
	MASEP-31			MASEP-33	
	MASEP-32		C6	MASEP-17	BICARBONATADA SODICA
	MASEP-42			MASEP-22	
	MASEP-43			MASEP-14	
	MASEP-44			MASEP-59	
	MASEP-45		C7	MASEP-11	BICARBONATADA SODICA
	MASEP-46			MASEP-20	
	MASEP-49		C8	MASEP-48	CLORURADA SODICA
	MASEP-53			MASEP-64	
	MASEP-54		C9	MASEP-27	CLORURADA SODICA
	MASEP-57			MASEP-65	
	MASEP-62		C10	MASEP-00	CLORURADA CALCICA
	MASEP-69		C11	MASEP-02	BICARBONATADA SODICA
	MASEP-71		C12	MASEP-16	BICARBONATADA CALCICA
	MASEP-72		C13	MASEP-41	CLORURADA SODICA
MASEP-73	C14	MASEP-61	BICARBONATADA CALCICA		
C2	MASEP-23	CLORURADA SODICA	C15	MASEP-66	BICARBONATADA CALCICA
	MASEP-34		C16	MASEP-75	BICARBONATADA CALCICA
	MASEP-36		C17	MASEP-35	CLORURADA SODICA
	MASEP-40			MASEP-05	CLORURADA SODICA
	MASEP-47			MASEP-06	BICARBONATADA SODICA
	MASEP-50			MASEP-13	----
	MASEP-51			MASEP-63	BICARBONATADA CALCICA
	MASEP-55			MASEP-74	----
	MASEP-56				
	MASEP-60				
	MASEP-68				
	MASEP-70				

Tabla C.4. Clasificación de las muestras según grado de peligro sódico

MUESTRA	Grado de riesgo sódico				MUESTRA	Grado de riesgo sódico			
	Bajo (1)	Medio (2)	Alto (3)	Muy Alto (4)		Bajo (1)	Medio (2)	Alto (3)	Muy Alto (4)
MASEP-00	x				MASEP-38	x			
MASEP-0x	x				MASEP-39	x			
MASEP-02	x				MASEP-40		x		
MASEP-03	x				MASEP-4x	x			
MASEP-04	x				MASEP-42	x			
MASEP-05	x				MASEP-43		x		
MASEP-06		x			MASEP-44	x			
MASEP-07	x				MASEP-45	x			
MASEP-08	x				MASEP-46		x		
MASEP-09		x			MASEP-47		x		
MASEP-x0	x				MASEP-48	x			
MASEP-xx	x				MASEP-49	x			
MASEP-x2		x			MASEP-50		x		
MASEP-x3	x				MASEP-5x		x		
MASEP-x4	x				MASEP-52		x		
MASEP-x5		x			MASEP-53		x		
MASEP-x6	x				MASEP-54	x			
MASEP-x7	x				MASEP-55				x
MASEP-x8	x				MASEP-56		x		
MASEP-x9	x				MASEP-57		x		
MASEP-20	x				MASEP-58	x			
MASEP-2x	x				MASEP-59	x			
MASEP-22	x				MASEP-60			x	
MASEP-23	x				MASEP-6x	x			
MASEP-24	x				MASEP-62	x			
MASEP-25	x				MASEP-63	x			
MASEP-26	x				MASEP-64		x		
MASEP-27		x			MASEP-65	x			
MASEP-28	x				MASEP-66	x			
MASEP-29	x				MASEP-67	x			
MASEP-30	x				MASEP-68	x			
MASEP-3x	x				MASEP-69		x		
MASEP-32	x				MASEP-70		x		
MASEP-33	x				MASEP-7x	x			
MASEP-34			x		MASEP-72	x			
MASEP-35				x	MASEP-73		x		
MASEP-36		x			MASEP-74	x			
MASEP-37	x				MASEP-75	x			

Diagramas de Schoeller obtenidos para las setenta y seis muestras de aguas subterráneas:

DIAGRAMA DE SCHOELLER-BERKALOFF

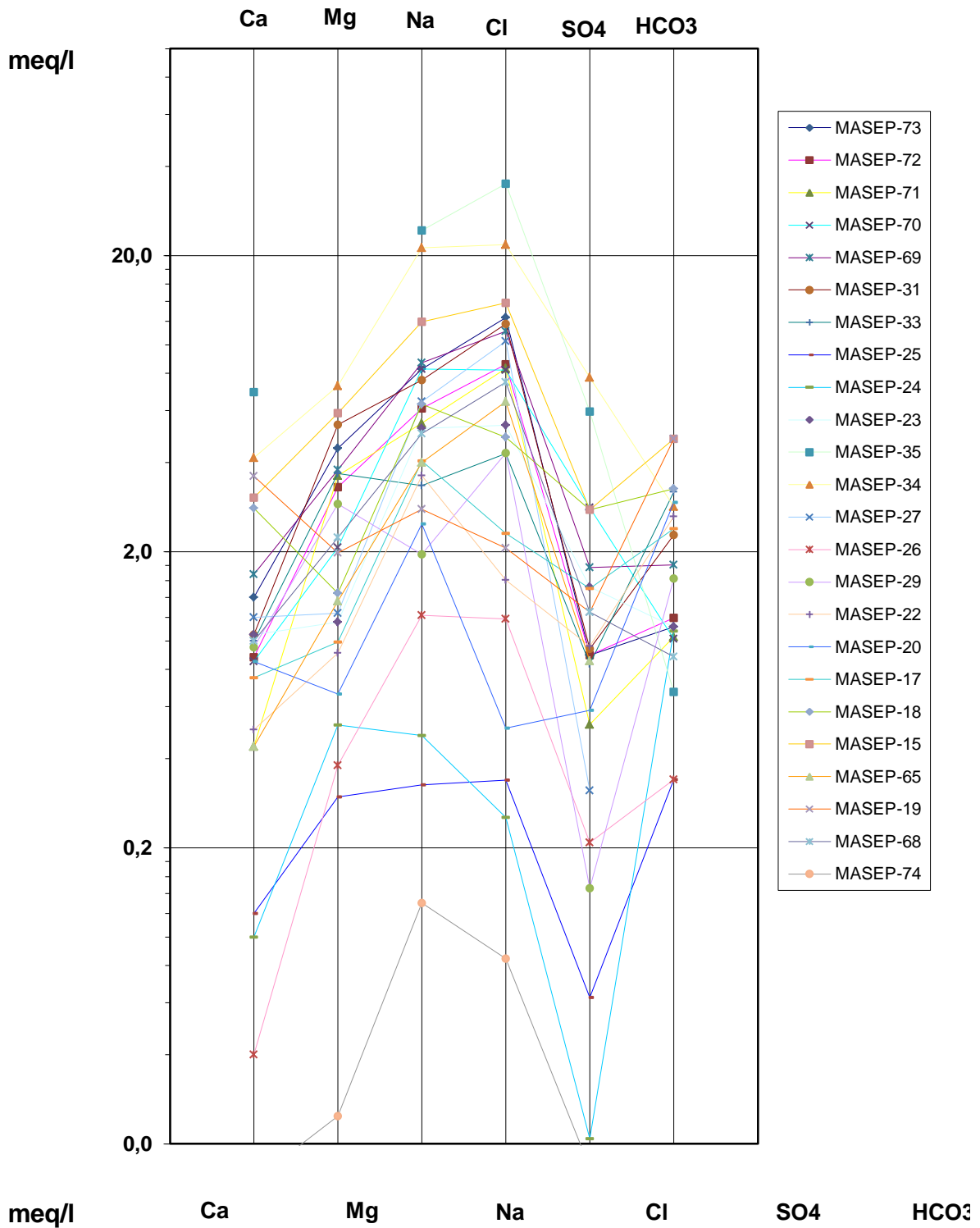


DIAGRAMA DE SCHOELLER-BERKALOFF

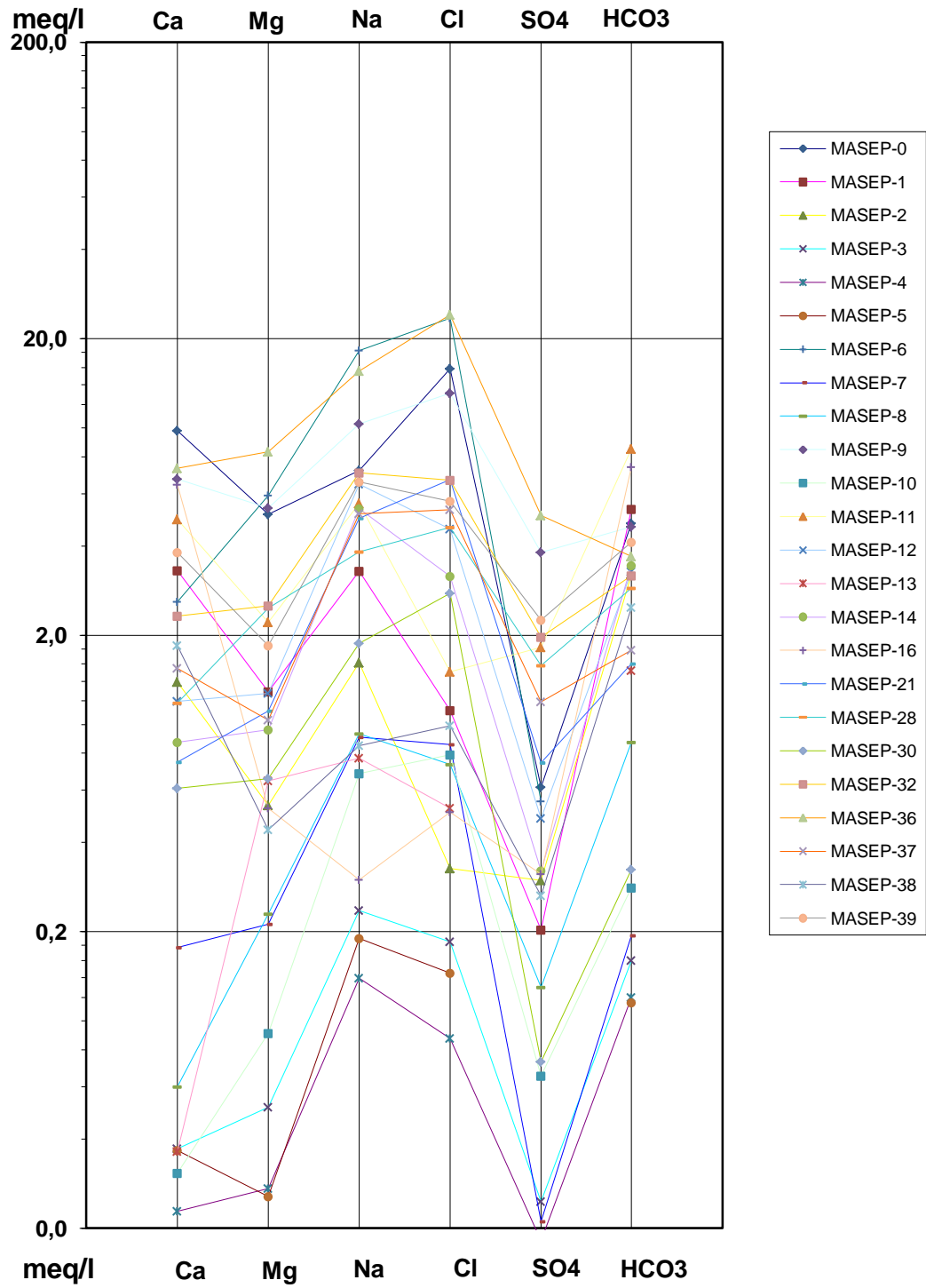


DIAGRAMA DE SHOELLER-BERKALOFF

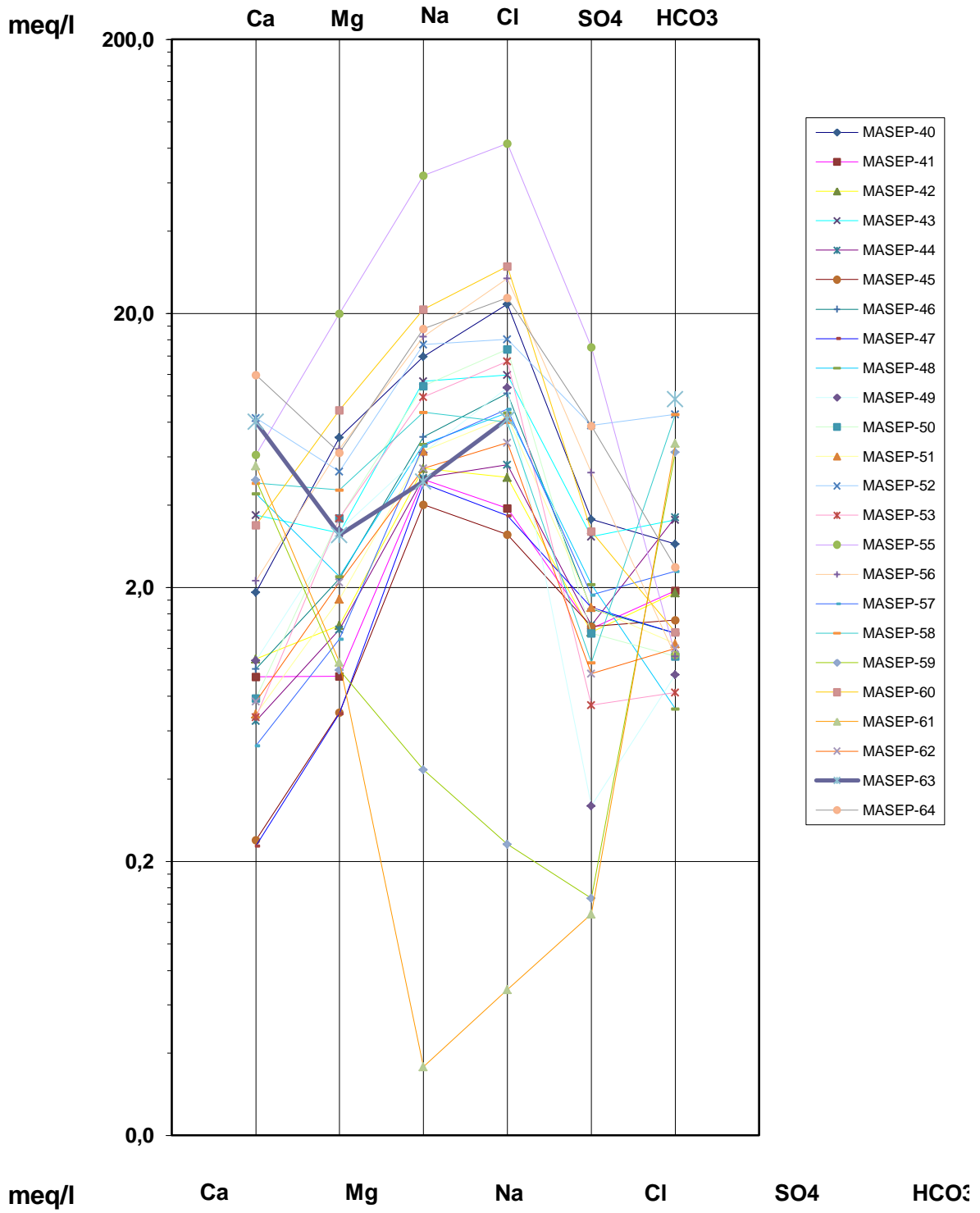
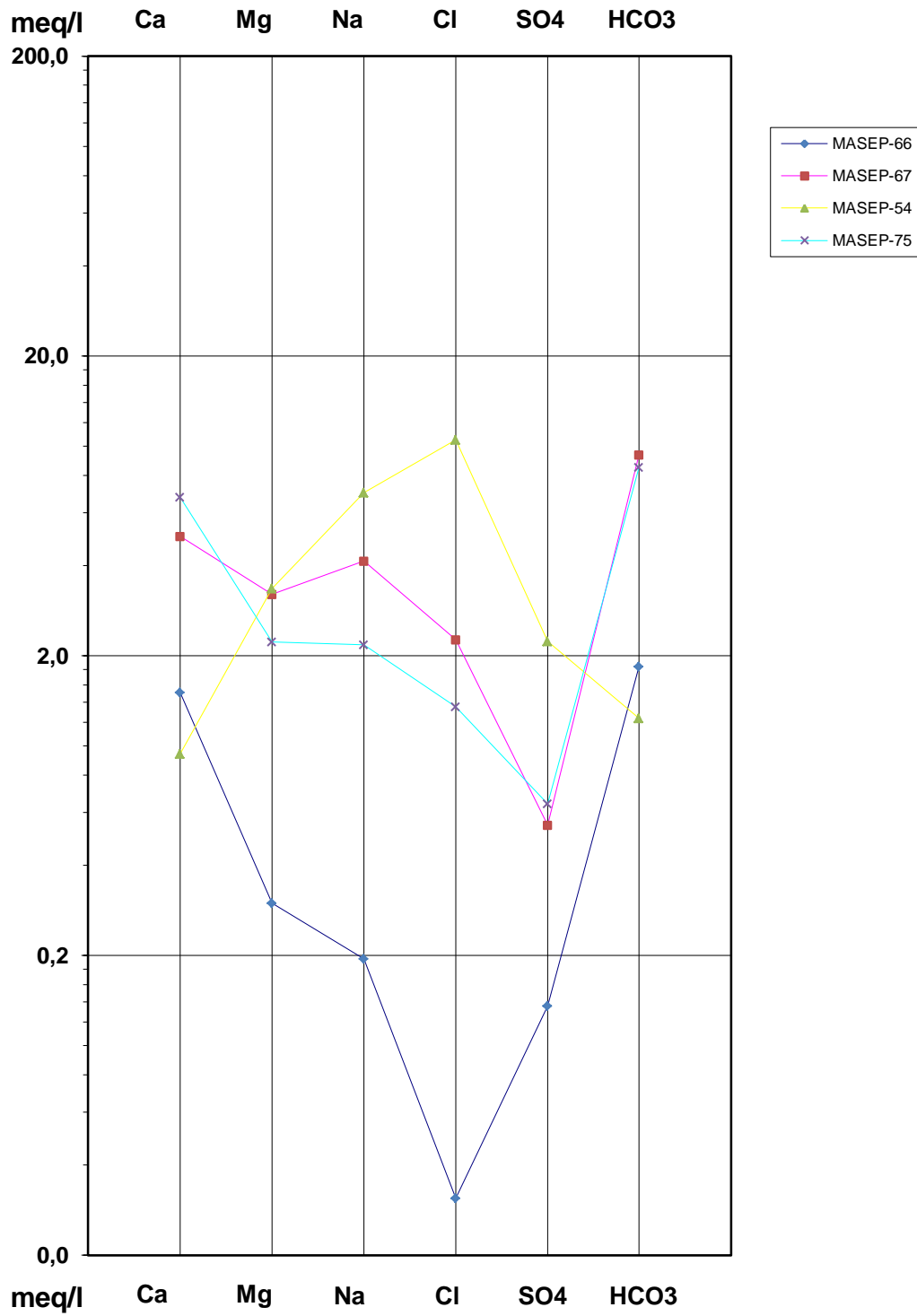
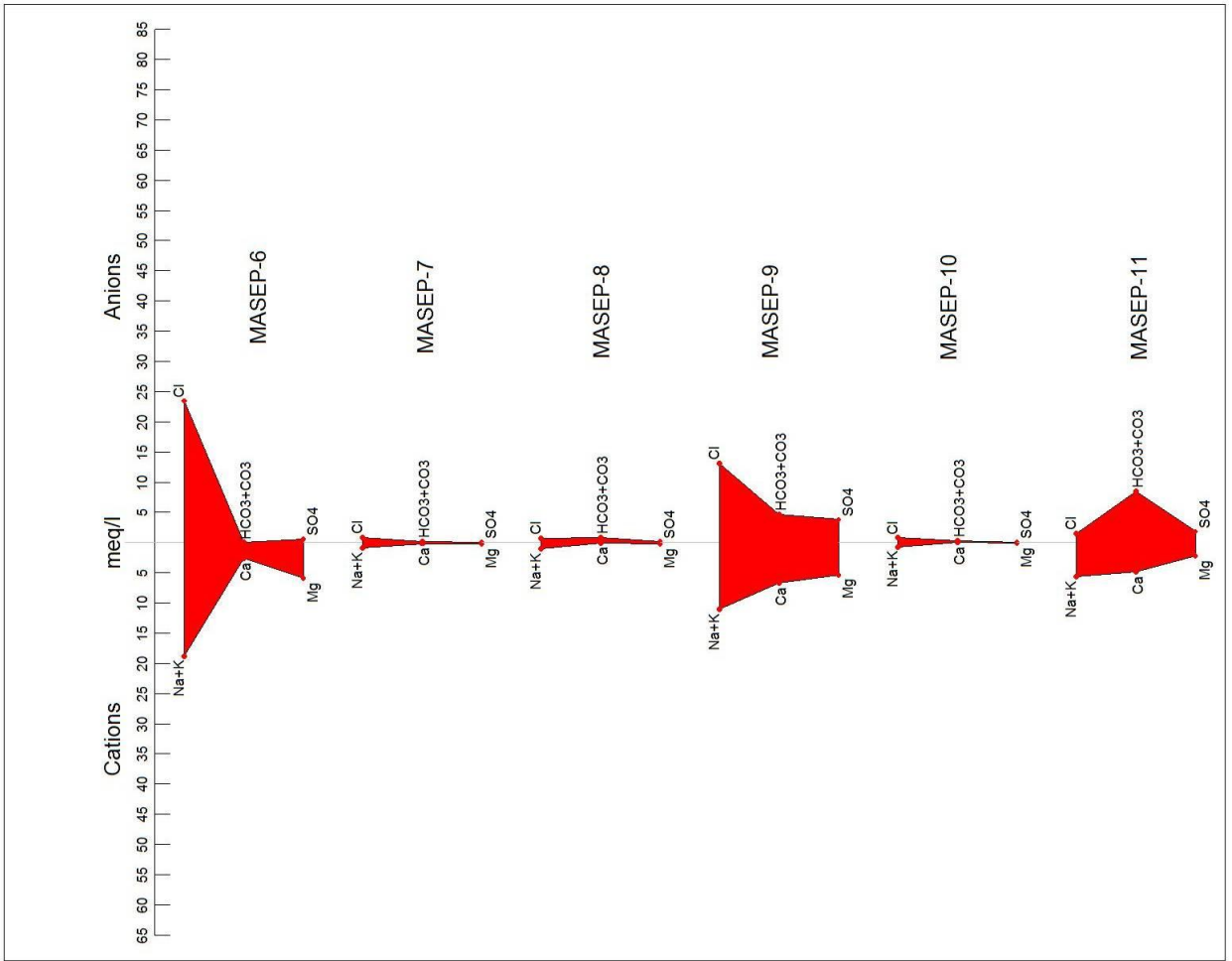
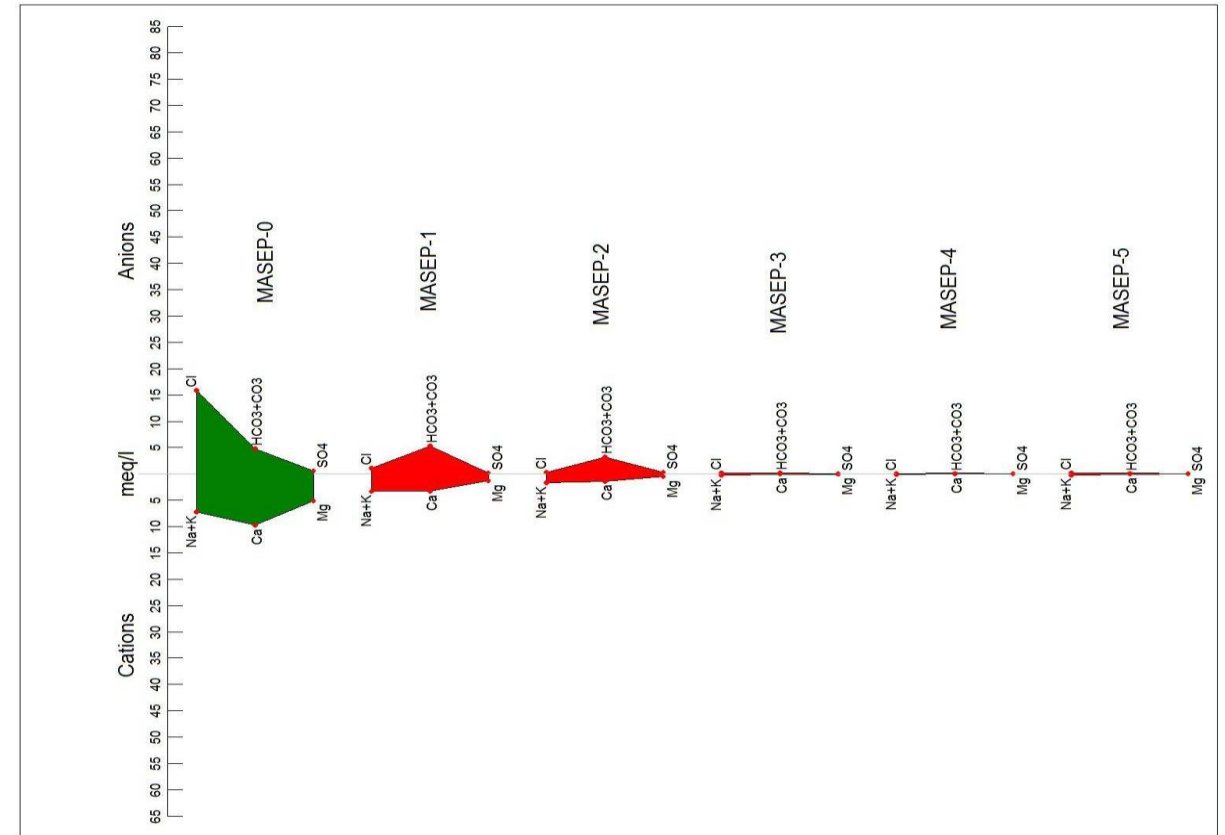
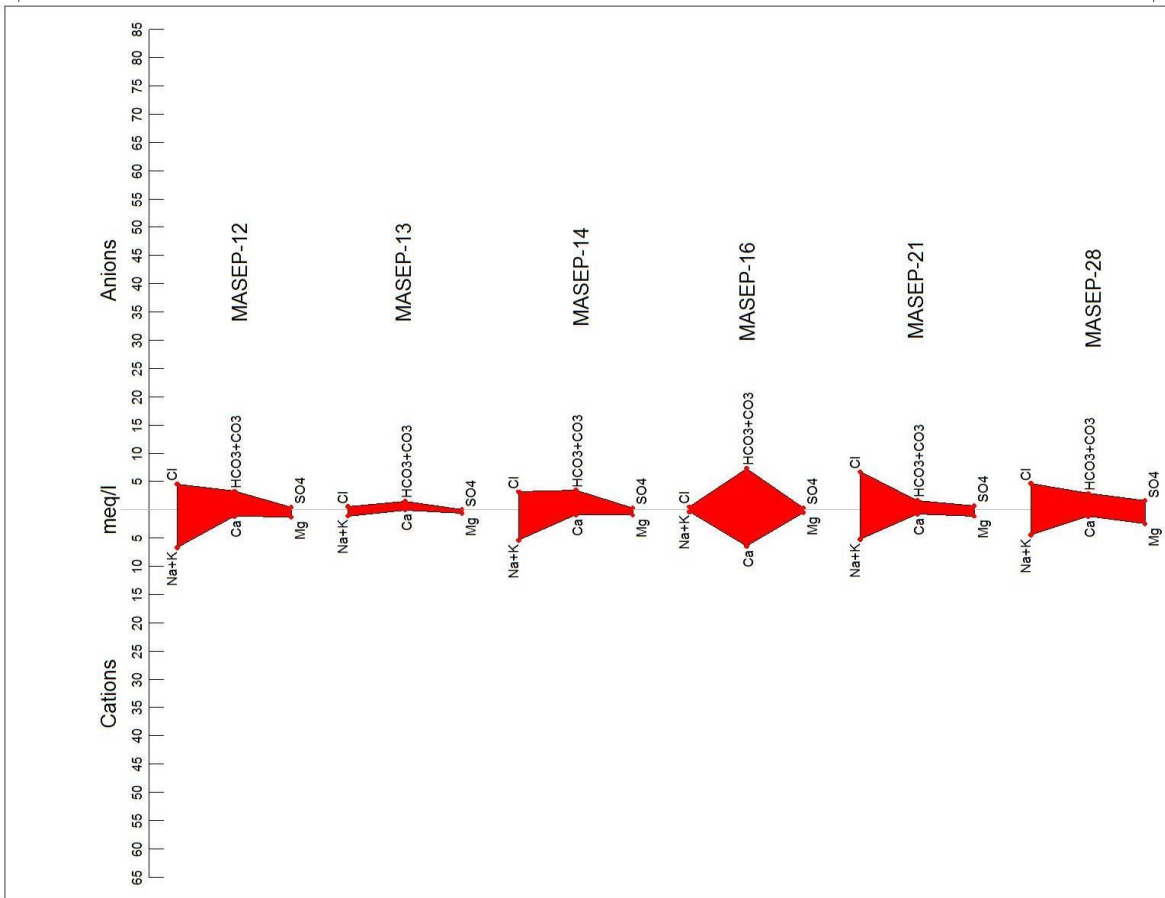
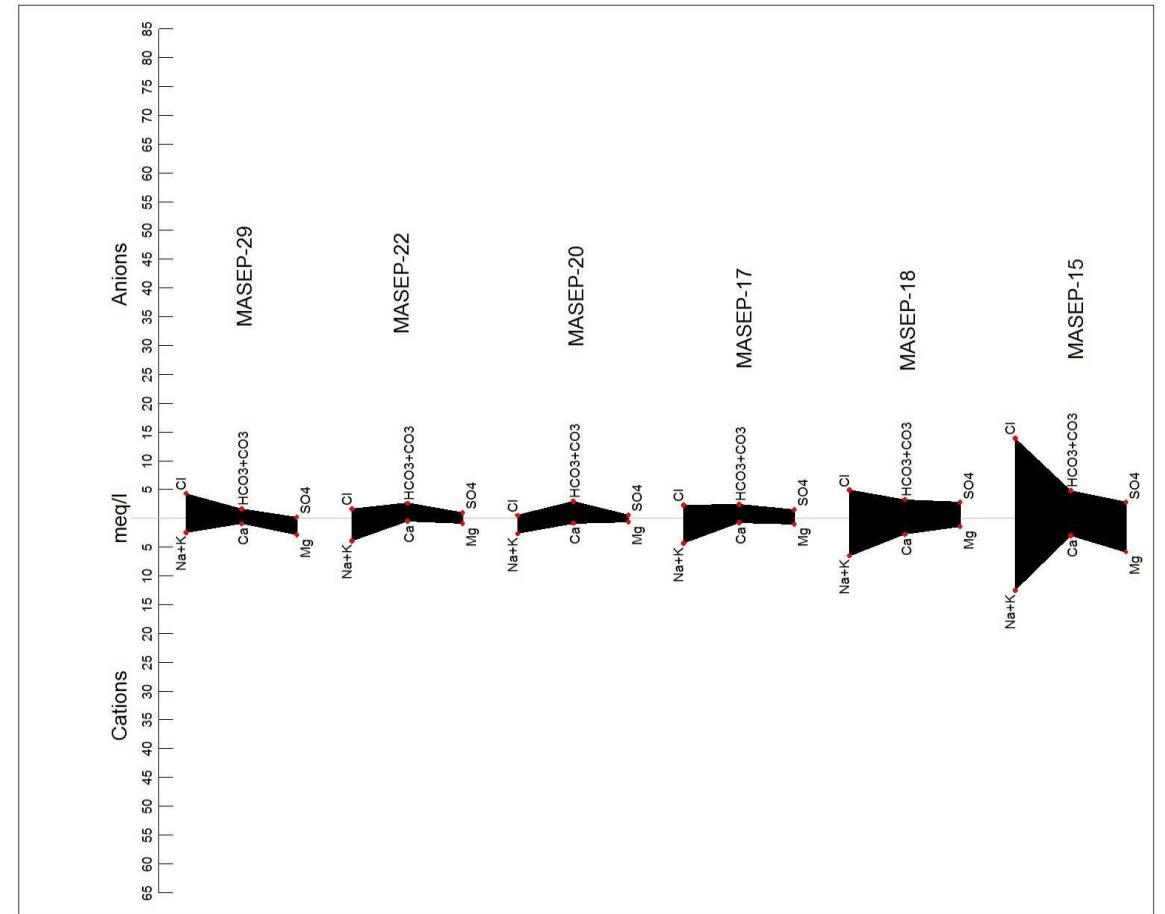


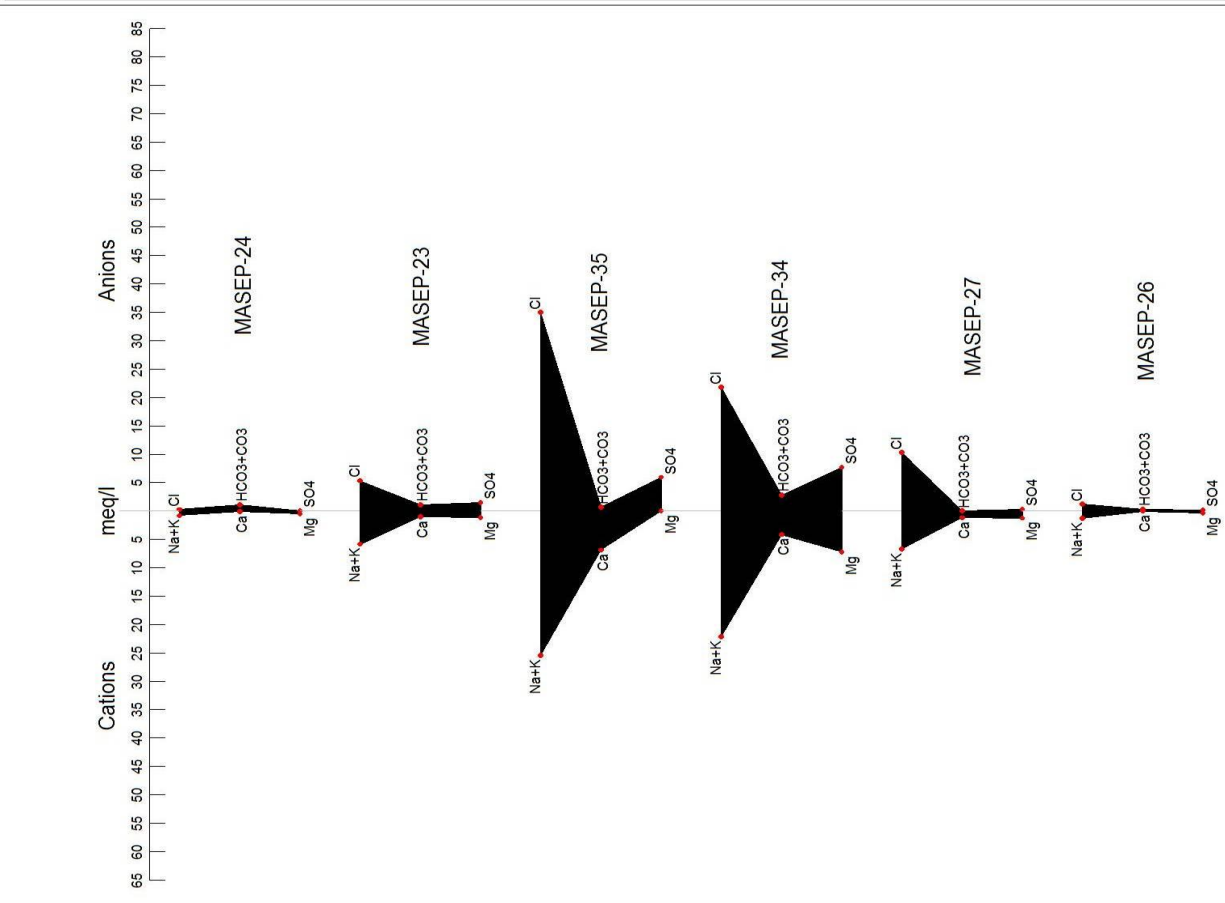
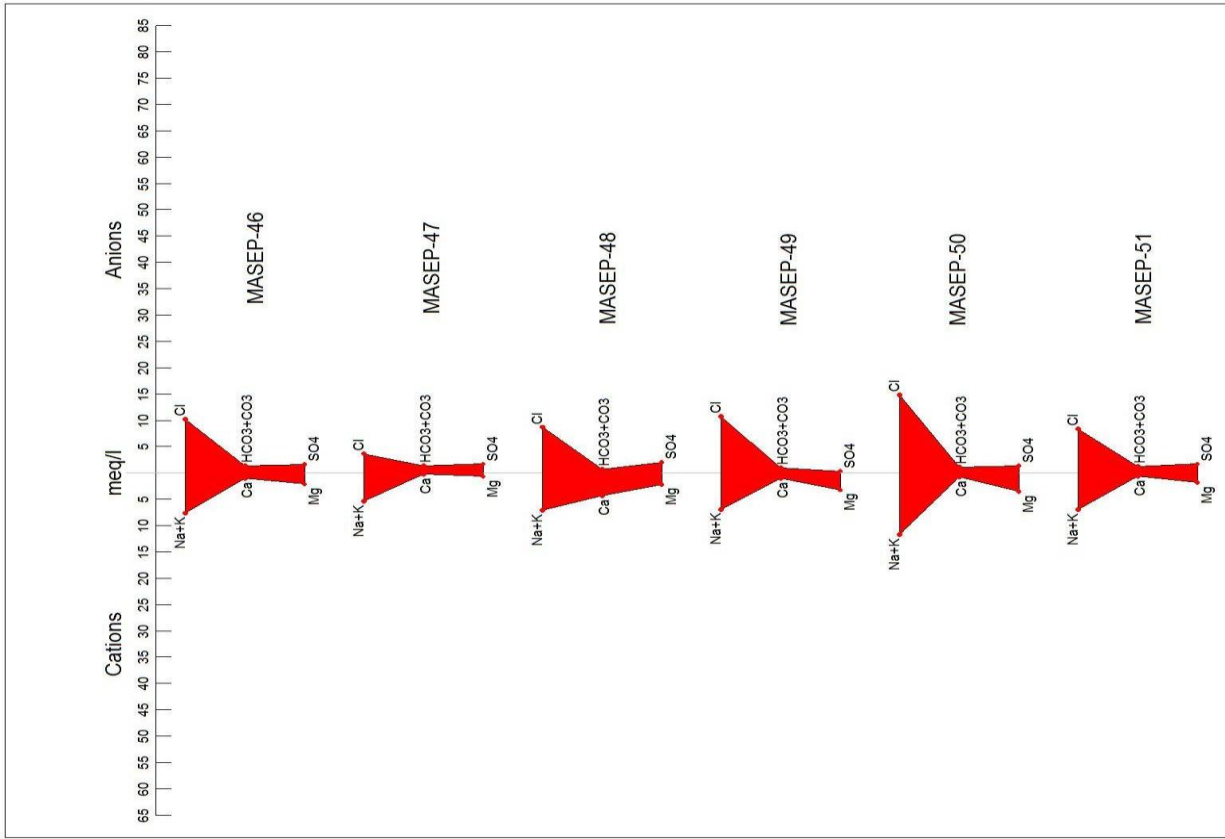
DIAGRAMA DE SCHOELLER-BERKALOFF

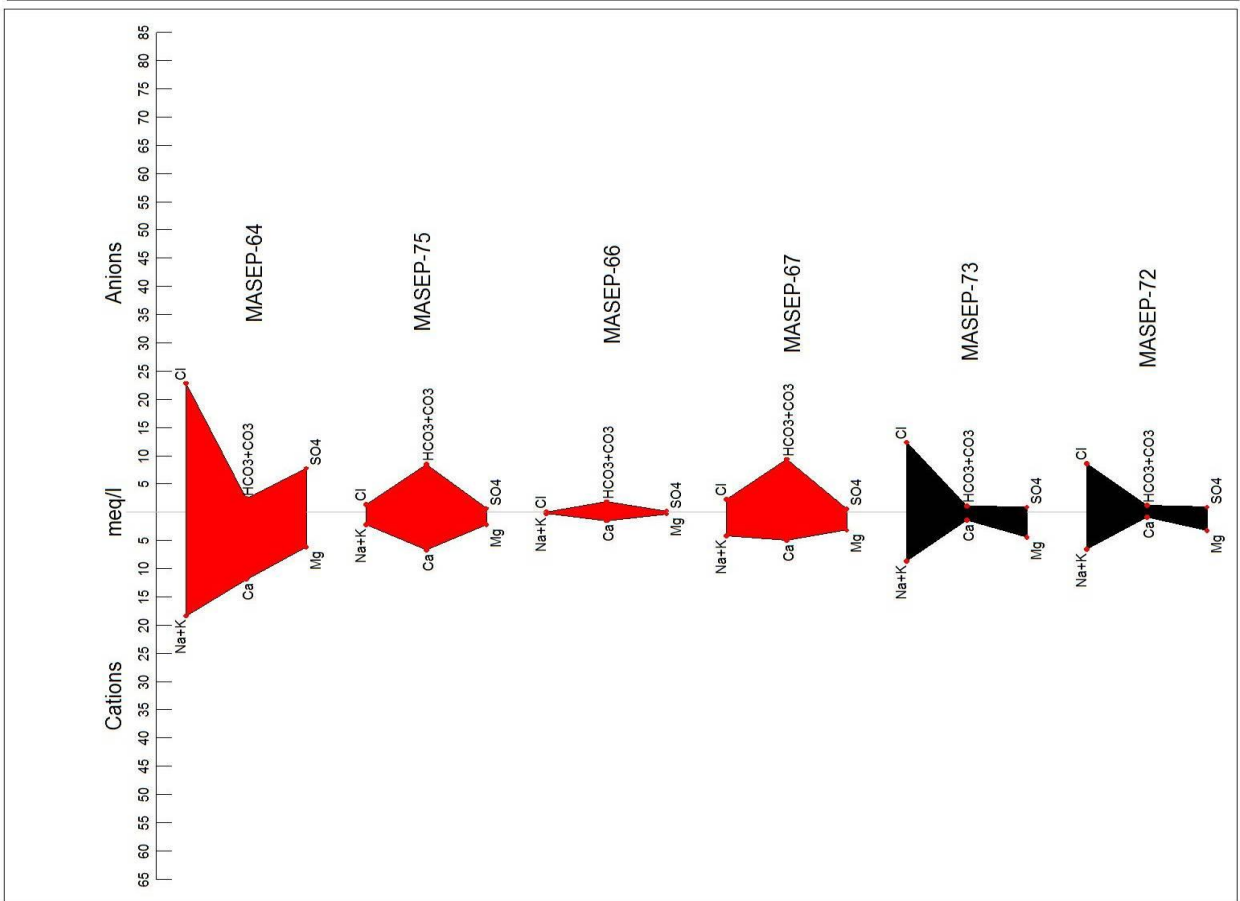
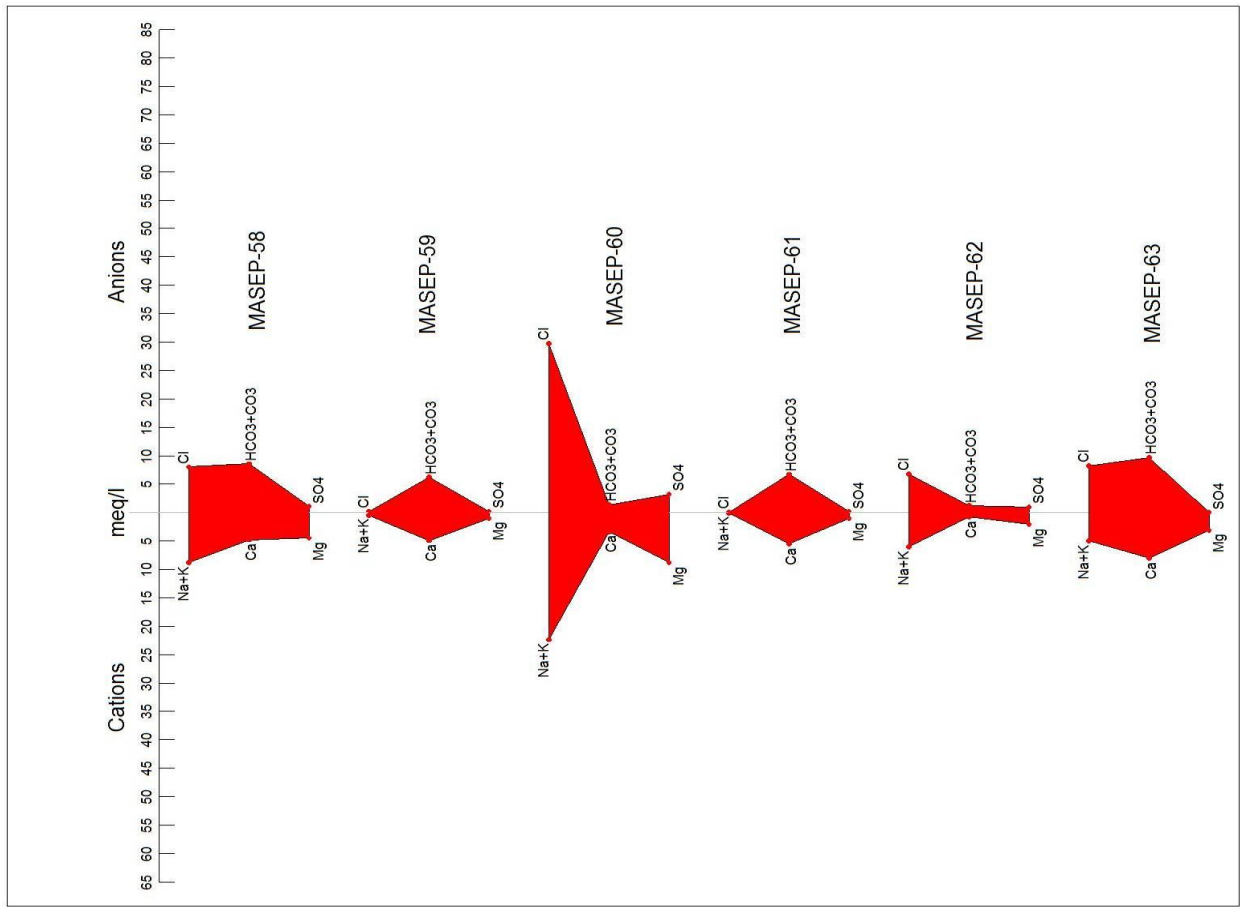


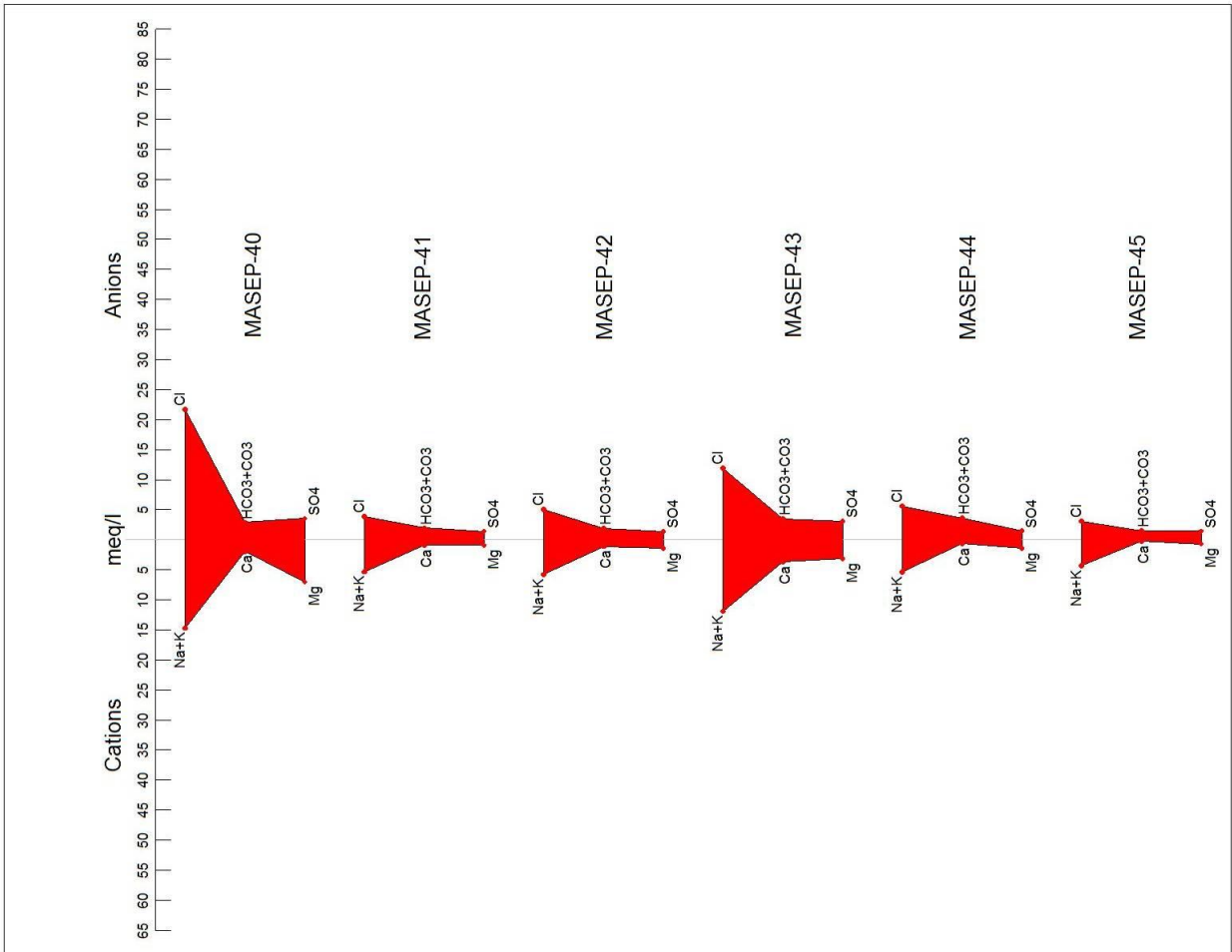
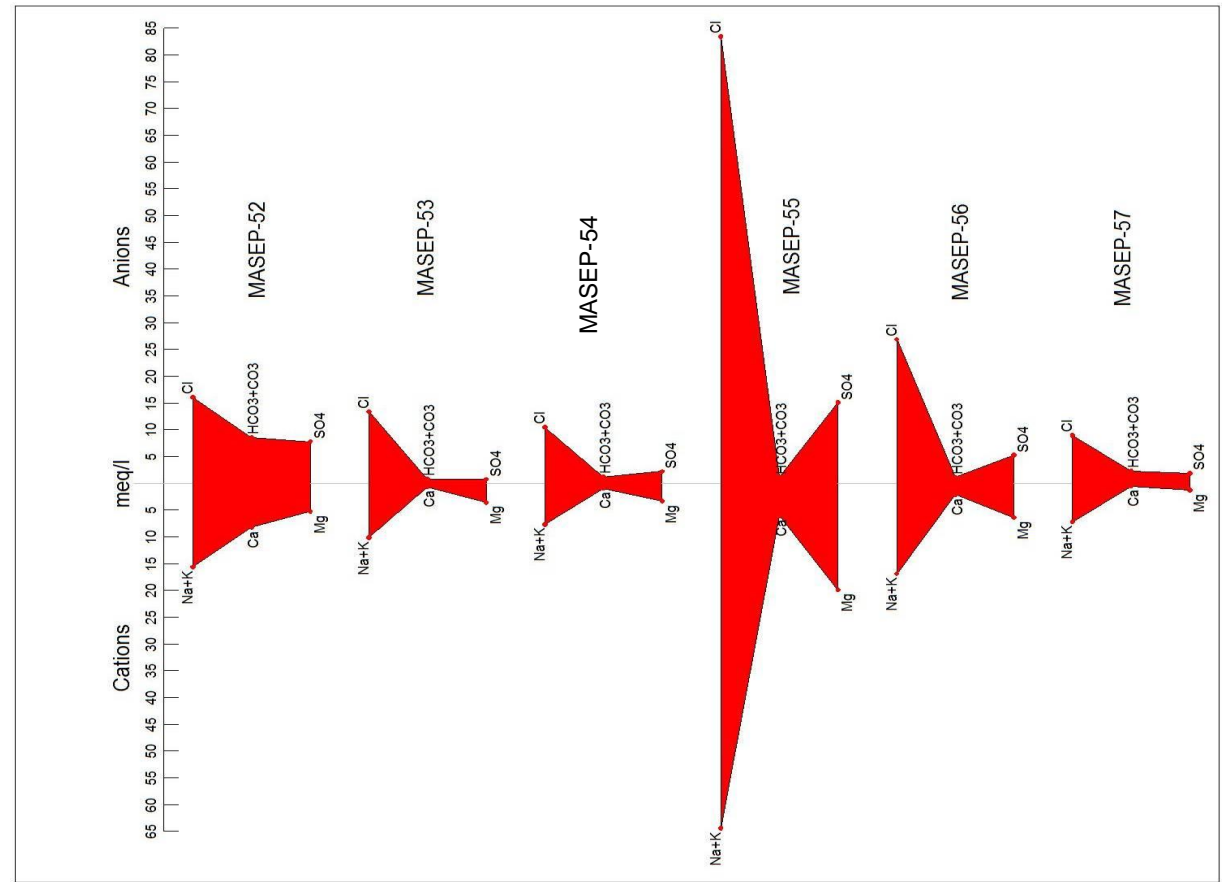
Figuras de Stiff obtenidas para cada muestra de agua subterránea:

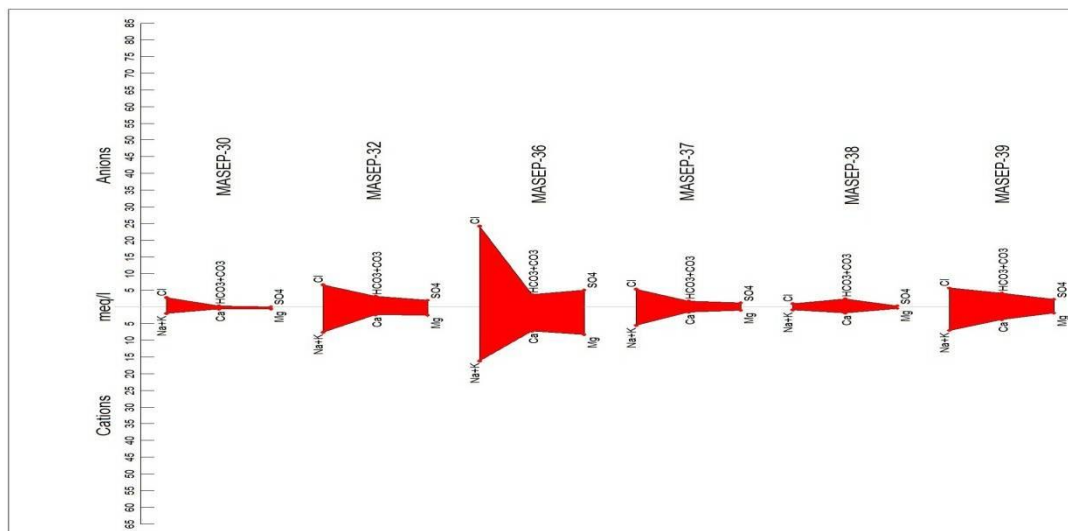
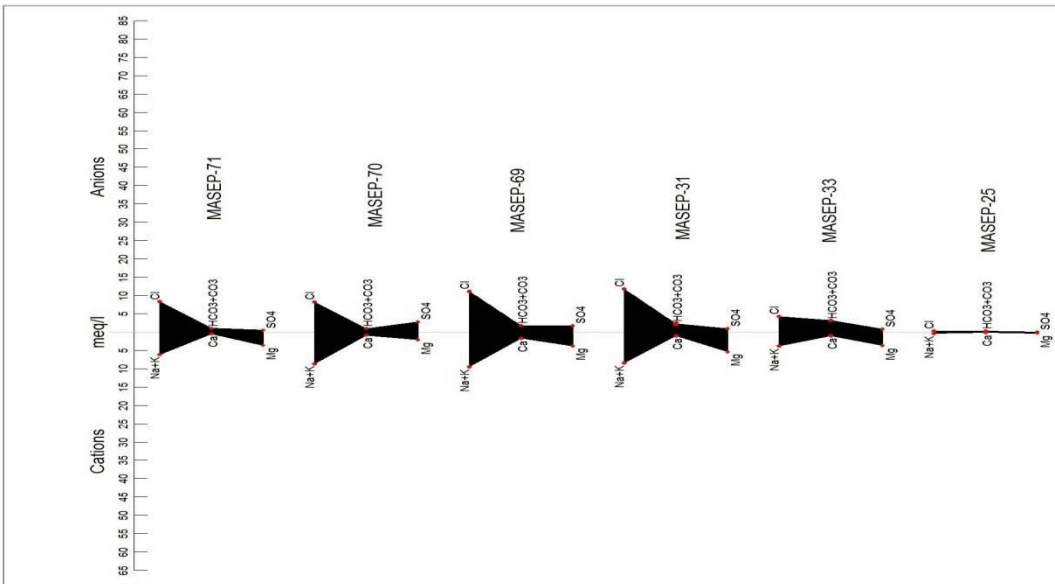
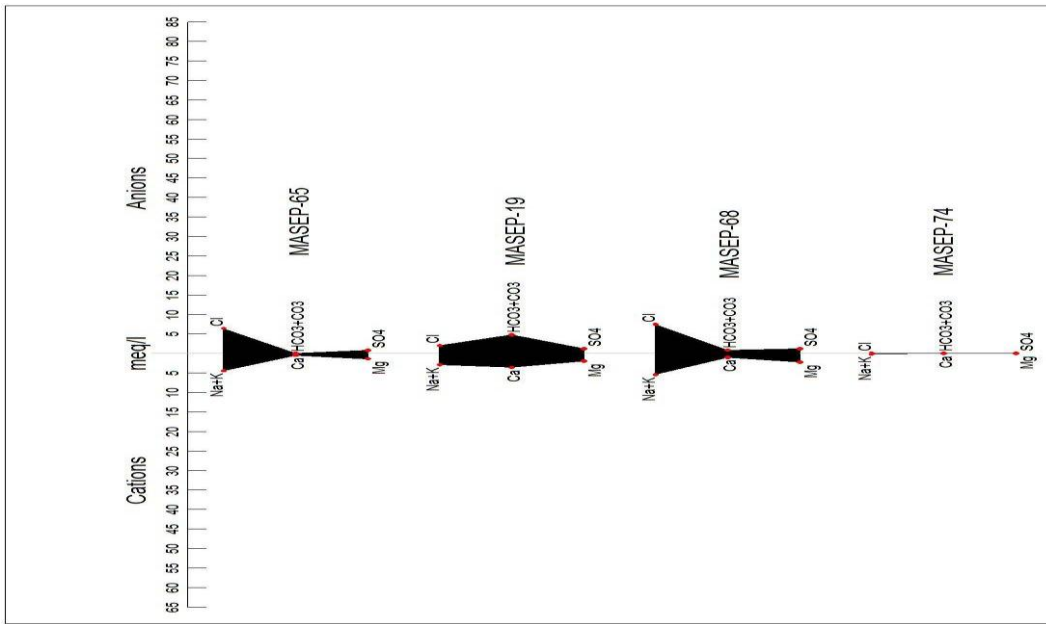












Figuras de Stiff obtenidas con distinta escala para muestras de aguas subterráneas.

