

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 1 de 32 hojas

1. Introducción

Los estudios hidroquímicos por un lado conducen a establecer la calidad del agua subterránea, para luego determinar su utilidad y por otro ayudan a conocer el funcionamiento del sistema acuífero.

Generalmente el parámetro de calidad es tan importante como el de cantidad, por ello se encara este estudio junto con los anteriores.

Las características físicas y químicas de las aguas subterráneas a analizar dependen de varios factores, entre ellos:

- el climático,
- geológico y,
- la acción antrópica contaminante.

En condiciones naturales, los contenidos salinos más bajos y la menor variación de los mismos se observa en los materiales no consolidados de composición silicoclástica y de buena permeabilidad.

Un correcto planteo de su estudio implica el *muestreo sistemático* del recurso subterráneo y superficial. Esta variable (la composición química) se debe conocer arealmente estableciendo una red de muestreo que depende de la complejidad del medio acuífero analizado, de las condiciones hidrodinámicas, de la recarga y de los estudios o trabajos previos en la zona que se presentan como antecedentes. En ocasiones basta una muestra cada 10 Km² y en otros casos una muestra cada 1 Km² puede ser notablemente insuficiente. Cada acuífero debe ser analizado químicamente en forma independiente, para luego llegar a conclusiones que los relacionen o no.

Es frecuente que en un mismo acuífero se presente *heterogeneidad química lateral u horizontal* debida a variaciones en las condiciones de recarga y/o de explotación, a cambios en la geología, mezclas de agua de diversos orígenes y a tiempos de permanencia variables en función de la permeabilidad del medio, del gradiente hidráulico y de la distancia al área de recarga.

También es frecuente encontrar variaciones químicas verticales denominadas *estratificación química*; es válida la explicación anterior para su origen, siendo la causan más frecuente la variación vertical de la permeabilidad por estratificación geológica o el creciente tiempo de permanencia del agua al aumentar la profundidad. Es común en acuíferos homogéneos y potentes que la salinidad aumente con relación a la profundidad dentro del mismo.

2. Elementos de la química del agua

2.1. La molécula de agua y sus propiedades

La molécula de agua está compuesta por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno unidos por un enlace covalente. Es decir, los dos átomos de hidrógeno y el de oxígeno se unen compartiendo electrones (Fig. 2.1). Su fórmula es H₂O. Mediante análisis espectroscópico y de rayos X se ha determinado el ángulo de enlace entre el

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 2 de 32 hojas

hidrógeno y el oxígeno, que es de 104.5° , y la distancia media entre los átomos de hidrógeno y oxígeno, que es de 96.5 pm o, lo que es lo mismo, $9.65 \cdot 10^{-8}$ milímetros.

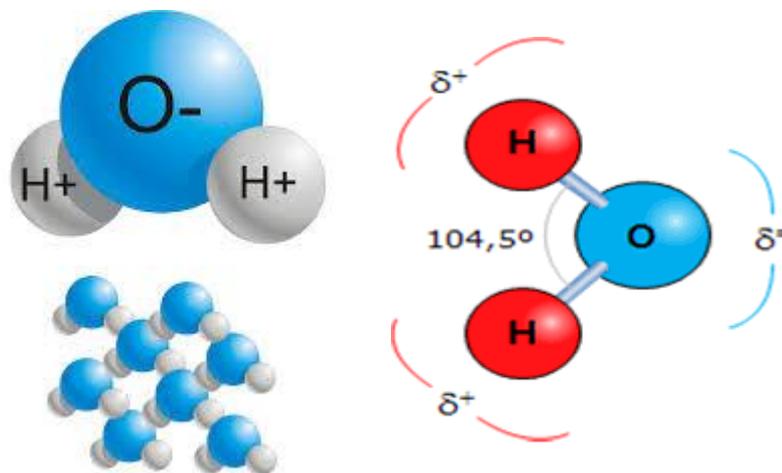


Figura 2.1: Molécula del agua, su unión con otras moléculas de agua y su estructura

El agua es un fluido especial con ciertas características que le permiten ser el fluido más importante para la vida humana en el Planeta.

2.2. Electronegatividad

La disposición de los electrones en la molécula de agua le comunica asimetría eléctrica por la diferente electronegatividad del hidrógeno y del oxígeno. La electronegatividad es la capacidad de un átomo para atraer los electrones compartidos en un enlace covalente.

Como el oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno, es más probable que los electrones, que poseen carga negativa, estén más cerca del átomo de oxígeno que del de hidrógeno, lo cual provoca que cada átomo de hidrógeno tenga una cierta carga positiva que se denomina carga parcial positiva, y el de oxígeno, una negativa, ya que tiene los electrones más cerca. Esto significa que el agua es una molécula polar, pues tiene una parte o polo negativa y otra positiva, aunque el conjunto de la molécula es neutro. De este carácter polar derivan casi todas sus propiedades fisicoquímicas y biológicas.

Cuando dos moléculas de agua están muy cerca entre sí se establece una atracción entre el oxígeno de una de las moléculas, que tiene carga parcial negativa, y uno de los hidrógenos de la otra molécula, que tiene carga parcial positiva. Una interacción de este tipo se denomina enlace o puente de hidrógeno, y las moléculas de agua se ordenan de tal modo que cada molécula puede asociarse con otras cuatro. Esta interacción es la que se da con el hielo.

En cuanto a las propiedades fisicoquímicas del agua podemos destacar la gran capacidad disolvente, su elevado calor específico y elevado calor de vaporización, gran cohesión y adhesión, densidad anómala y reactivo químico.

El agua es capaz de dispersar a un elevado número de compuestos en su seno debido a su carácter polar. Así, con las sales, que son sustancias iónicas, la molécula de agua

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 3 de 32 hojas

orienta sus polos en función de las cargas de los iones, oponiendo el polo negativo a los iones positivos (cationes de la sal) y el polo positivo a los iones negativos (aniones de la sal) (Fig. 2.2).

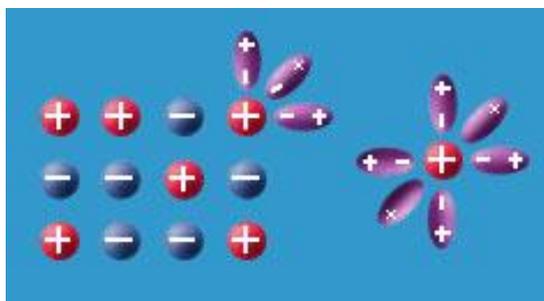


Figura 2.2: Solubilización de las sales en el agua

3. Composición de las aguas subterráneas y procesos que intervienen

Las aguas naturales adquieren sus características químicas por reacciones con los sólidos, gases y líquidos con los que se ponen en contacto durante el ciclo hidrogeológico. Las variaciones en la composición química del agua vendrán dadas por una serie de procesos físicos y químicos (disolución, reacciones redox, mecanismos de adsorción, etc).

El principal agente de disolución es el agua, es el más efectivo y esencial. El agua de lluvia provoca las primeras reacciones de alteración en el suelo y es el vehículo de transporte de todos los solutos. El agua en contacto con la atmósfera es capaz de acelerar los procesos de oxidación que provocarían otros agentes atmosféricos como el O_2 libre. El oxígeno del aire contribuye a la meteorización de las rocas y provoca procesos de oxidación en aquellas que contengan sustancias oxidables como son el Fe y los sulfuros.

Otro elemento importante a considerar es el CO_2 que al disolverse en el agua produce H_2CO_3 , lo que le confiere un carácter ácido y por tanto una mayor capacidad de disolución frente a los carbonatos.

La materia orgánica actuará en el suelo, principalmente como un agente reductor para todos aquellos minerales oxidables. La descomposición de la materia orgánica provoca un aumento de la acidez del suelo debido a la formación de ácidos orgánicos que poseen una alta capacidad de retención y de movilización sobre iones metálicos debido a su gran capacidad de intercambio iónico y superficie específica (Fig. 2.3).

Los microorganismos juegan un papel importante también en relación a los procesos de alteración. Actúan como catalizadores en innumerables reacciones ya sean redox, de solubilización o de precipitación de minerales y colaboran ampliamente en los procesos de sedimentación de materia orgánica.

En la Fig. 2.3, se puede observar los procesos que se dan en la zona no saturada, cuando el agua de lluvia penetra en el suelo, como en los primeros metros se va acidificando por la pérdida de oxígeno y el aporte de H^+ y CO_2 debido a la

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 4 de 32 hojas

descomposición de la materia orgánica y la respiración de las plantas. Luego en la percolación del agua los procesos de la alteración de la roca y los procesos de intercambio iónico van mineralizando las aguas hasta llegar a las aguas profundas.

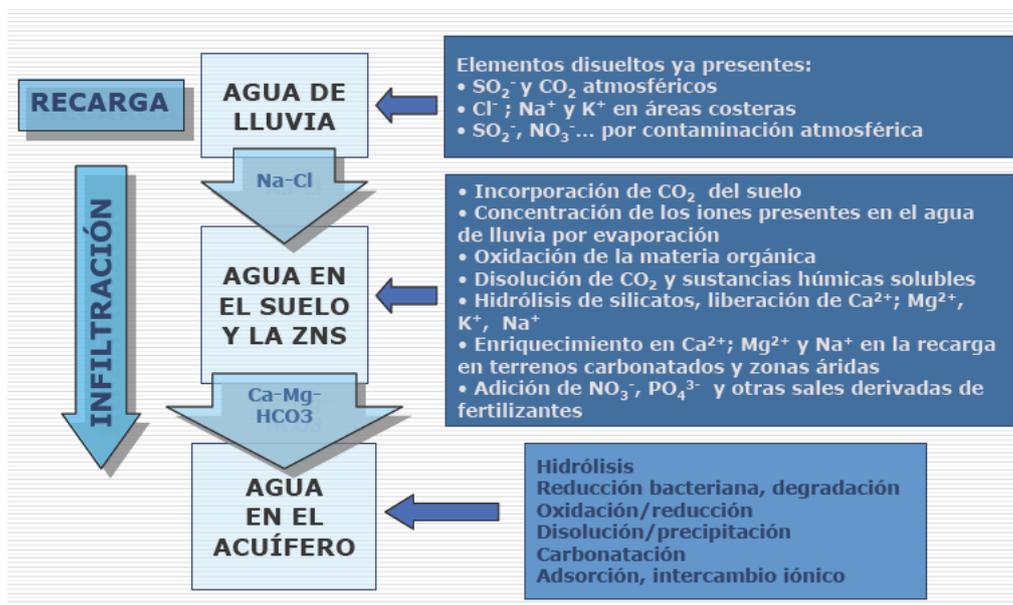


Figura 2.3: Adquisición de sales del agua a través de distintos procesos desde la recarga a las aguas profundas

Los factores que condicionan entonces la composición del agua subterránea natural son múltiples. Entre ellos cabe citar:

- naturaleza y disposición espacial de los materiales con los que el agua entra en contacto,
- superficie y duración del contacto,
- temperatura,
- presión,
- existencia de gases,
- grado de saturación del agua en relación con las distintas sustancias incorporables, etc.

Aunque la composición media del agua subterránea suele considerarse invariable en un acuífero o porción del mismo, no debe olvidarse que las interacciones agua-medio, que determinan dicha composición. Son procesos dinámicos que se desarrollan, a ritmo diverso tanto en el espacio como en el tiempo. En consecuencia, la composición del agua subterránea natural debe contemplarse con la perspectiva de su posible variación espacio-temporal. Una composición química concreta por lo tanto no queda completamente definida si no se refiere a un lugar y momento determinados. Como consecuencia de su composición y de acciones naturales externas el agua presenta una serie de características fisicoquímicas que junto con sus constituyentes se analizan en los párrafos que siguen

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 5 de 32 hojas

A pesar de la gran variabilidad de los elementos presentes en el agua subterránea y de la de sus concentraciones éstos han sido clasificados completando la clasificación de Freeze and Cherry (1979) por su frecuencia de aparición y valor de concentración decrecientes. en:

- Constituyentes mayoritarios o fundamentales (comprenden entre el 98 o 99% de los componentes):
 - Aniones: $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_4^{=})$, Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, NO_3^-
 - Cationes: Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , NH_4^+
 - 1. Otros: CO_2 , O_2 ; SiO_4H_4 ó SiO_2
- Constituyentes minoritarios o secundarios
 - Aniones: F^- , $\text{S}^{=}$, SH^- , Br^- , I^- , NO_2^- , $\text{PO}_4^{=}$, BO_3^-
 - Cationes: Mn^{++} , Fe^{++} , Li^+ , Sr^+ , Zn^{++}
- Constituyentes trazas: Al^{+++} , Ti^{+4} , Co^{++} , Cu^{++} , Pb^{++} , Ni^{++} , Cr^{+++} , etc

Debe tenerse en cuenta sin embargo que en condiciones particulares un constituyente minoritario puede alcanzar rangos de concentración que permitan incluirlo dentro de los mayoritarios.

En un agua natural dulce estos constituyentes aparecen por lo general en forma iónica (sales casi totalmente disociadas) con menor frecuencia se presentan en forma molecular. Parcialmente disociadas o como iones complejos de sustancias orgánicas o inorgánicas.

A continuación se hace una breve exposición de las características principales de los constituyentes más significativos.

3.1. Constituyentes mayoritarios

3.1.1. Anhídrido carbónico (CO_2), Bicarbonatos (HCO_3^-) y Carbonatos ($\text{CO}_3^{=}$)

El anhídrido carbónico disuelto en agua y los diversos compuestos que forma en ella juegan un papel importantísimo en la química del agua. El anhídrido carbónico se disuelve en el agua en función de su presión parcial (PCO_2). Una parte permanece en disolución en forma de gas mientras otra reacciona con el agua para dar ácido carbónico (H_2CO_3) que se disocia parcialmente para dar iones carbonato y bicarbonato.

El CO_2 disuelto en agua procede fundamentalmente de la zona edáfica (respiración de organismos y descomposición de la materia orgánica) en la que alcanza presiones parciales del orden de 10^{-1} a 10^{-3} bar. (0,0003 bar en la atmósfera exterior).

La disolución de calizas y dolomías potenciada por el aporte de CO_2 y/o ácidos orgánicos o inorgánicos. es otra de las fuentes principales de carbonatos y bicarbonatos. Aunque con velocidades de incorporación al agua mucho menores, la hidrólisis de silicatos es otro de los mecanismos que da lugar a la formación de estos iones.

En aguas con pH inferior a 8.3 -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

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 6 de 32 hojas

valores de hasta 800 mg/l. Concentraciones de hasta 1000 mg/l de HCO_3^- y pueden encontrarse en aguas pobres en Ca^{++} y Mg^{++} o en las que se producen fenómenos de liberación de CO_2 (ej. reducción de sulfatos) en el acuífero.

En el cuadro siguiente se esquematizan las formas en que puede encontrarse el CO_2 que se disuelve en agua.

FORMAS DE CO_2 DISUELTO EN AGUA



3.1.2. Cloruros (Cl^-)

Si se exceptúan las evaporitas y rocas de origen marino las rocas por lo común presentan escasa proporción de cloruros Sin embargo, dada la elevada solubilidad de sus sales estos pasan rápidamente a la fase acuosa pudiendo alcanzar concentraciones muy altas.

El agua de lluvia puede ser una fuente importante de ion Cl^- , especialmente en zonas próximas a la costa. La concentración de Cl^- en el agua de lluvia disminuye rápidamente tierra adentro.

El ión Cl^- no forma sales de baja solubilidad, no se oxida ni se reduce en aguas naturales no es adsorbido significativamente ni entra a formar parte de procesos bioquímicos lo que le da un carácter de trazador casi ideal.

La concentración de Cl^- en aguas subterráneas es muy variable, desde menos de 10 mg/l a más de 2000 ó 3000 mg/l. En salmueras naturales, próximas a la saturación de NaCl puede llegar a casi 200000 mg/l (Hem, 1971). El agua de mar contiene alrededor de 20000 mg/l de Cl^- .

Sulfatos ($\text{SO}_4^{=}$)

El ión sulfato procede del lavado de terrenos formados en ambiente marino de la oxidación de sulfuros que se encuentran ampliamente distribuidos en rocas ígneas y sedimentarias. de la descomposición de sustancias orgánicas. etc. Sin embargo. la disolución de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4) y otros tipos de sulfatos dispersos en el terreno, representa frecuentemente el aporte cuantitativamente más significativo de este ión a las aguas subterráneas.

El comportamiento del ión $\text{SO}_4^{=}$ puede desviarse significativamente del teórico predecible en base a los principios de su disolución por su tendencia a formar iones complejos con Na^+ y Ca^{++} y a incorporarse a procesos biológicos.

El ión sulfato está sometido a procesos de reducción especialmente en presencia de bacterias y de materia orgánica. En ambientes reductores. a pH menor que 7, la forma reducida estable es el H_2S mientras que en soluciones alcalinas predomina el ión HS^- .

La mayoría de las aguas subterráneas sulfurosas presentan contenidos apreciables de HS^- ó H_2S que incluso a Concentración muy baja confieren al agua el típico olor a huevos podridos

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 7 de 32 hojas

En aguas dulces la concentración normal de SO_4^- puede variar entre 2 y 150 mg/l. En aguas salinas asociado al Ca^{++} puede llegar a 5000 mg/l: asociado con Mg^{++} y Na^+ en salmueras puede alcanzar hasta 200000 mg/l.

3.1.3. Iones Nitrato (NO_3^-), Nitrito (NO_2^-) y Amonio (NH_4^+)

Los compuestos nitrogenados presentes en las aguas naturales están íntimamente relacionados con el ciclo del nitrógeno. La mayor parte del nitrógeno aparece en forma gaseosa en la atmósfera (78% en volumen) en forma oxidada constituye una relativamente importante fracción en los suelos y sustancias orgánicas (tejidos de animales o vegetales que lo extraen de la atmósfera para su metabolismo) En las rocas, sin embargo sólo se presenta como elemento minoritario.

El nitrógeno puede aparecer en forma de NH_3 , NH_4^+ y, por oxidación estas formas reducidas pueden transformarse en N_2 (gas) y, finalmente en NO_3^- que es la forma más usual y estable en que el nitrógeno se presenta en las aguas subterráneas. Los procesos de oxidación-reducción de las especies nitrogenadas en el agua están influenciados por fenómenos biológicos y, en consecuencia los productos finales dependerán del número y tipo de organismos que intervengan en ellos.

Generalmente el NH_4^+ , o el amoníaco libre NH_3 aparecen sólo como trazas en aguas subterráneas naturales, aumentando su concentración cuando el medio es fuertemente reductor. Este compuesto es el producto final de la reducción de sustancias orgánicas o inorgánicas nitrogenadas que naturalmente se incorporan al agua subterránea.

Dado que la presencia de amonio favorece la multiplicación microbiana su detección en cantidad significativa en el agua se considera como indicación de contaminación reciente probable.

El ión nitrito (NO_2^-) puede estar presente en las aguas bien como consecuencia de la oxidación del NH_3 o como resultado de la reducción microbiana o no, de los nitratos. Su presencia en el agua ha de considerarse como un indicio fundado de una posible contaminación reciente (dada su inestabilidad) y, tal vez de la impotabilidad del agua debida a la toxicidad de este ión consecuencia de su acción metahemoglobizante o hipotensiva.

No obstante. la sola presencia de NO_2^- y NH_4^+ en el agua subterránea no debe ser considerada como resultado de una contaminación sin analizar las posibles causas de su presencia dado que en un acuífero las condiciones de oxidación no son siempre favorables y estos iones incorporados de manera natural al acuífero pueden mantenerse durante cierto tiempo en equilibrio con su forma oxidada el NO_3^- .

Los nitratos pueden estar presentes en las aguas subterráneas bien como resultado de la disolución de rocas que los contengan lo que ocurre raramente, bien por la oxidación bacteriana de materia orgánica. Su concentración en aguas subterráneas no contaminadas varía ampliamente aunque no suele sobrepasar los 10 mg/l.

El origen de los nitratos en las aguas subterráneas no siempre es claro. Son relativamente estables pero pueden ser fijados por el terreno o ser reducidos a N_2 o NH_4^+ en ambientes reductores. A menudo son indicadores de contaminación alcanzando entonces elevadas concentraciones y presentando por regla general, una

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 8 de 32 hojas

estratificación clara con predominio de las concentraciones más levadas en la parte superior de los acuíferos libres.

El tipo de contaminación a que es debida su presencia en el agua subterránea está relacionado con las actividades urbanas, industriales y ganaderas y muy frecuentemente, con carácter no puntual con las prácticas de abonados intensivos inadecuados con compuestos nitrogenados (NH_3 , $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, NO_3NH_4 , etc.)

Puesto que las plantas sólo pueden aprovechar el nitrógeno en forma de nitratos el tipo de fertilizante aplicado condiciona la proporción de nitrógeno utilizable por las mismas y, en consecuencia la cantidad no aprovechada por ellas que se infiltra hacia el acuífero. La concentración de nitrato en el agua de infiltración depende, pues, del tipo de fertilizante y además de la frecuencia cantidad y modo de aplicación así como del nitrógeno orgánico o inorgánico ya existente en el suelo así como de su permeabilidad grado de humedad, etc.

3.1.4. Ión Calcio (Ca^{++})

El calcio suele ser el catión principal en la mayoría de las aguas naturales debido a su amplia difusión en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. En rocas ígneas aparece como constituyente esencial de los silicatos especialmente en el grupo de las plagioclasas. En rocas sedimentarias aparece fundamentalmente en forma de carbonato: CaCO_3 (calcita y aragonito), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita) o de sulfato $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (yeso) o CaSO_4 , (anhidrita).

Los controles de la concentración de Ca^{++} en el agua subterránea pueden resumirse en tres: equilibrio carbonático, aporte de H^+ (función del aporte de CO_2) e intercambio iónico. Los dos primeros, íntimamente relacionados entre si limitan la concentración de Ca^{++} a la correspondiente a las condiciones de equilibrio en función de PCO_2 , pH, HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$. El intercambio iónico entre el Ca^{++} y otros cationes (Na^+ fundamentalmente), retenidos en la superficie de minerales con los que entra en contacto el agua, se potencia notablemente en terrenos arcillosos de baja permeabilidad.

La concentración de Ca^{++} 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 50000 mg/l.

3.1.5. Ión Magnesio (Mg^{++})

El magnesio menos abundante que el Ca^{++} en las aguas naturales, procede de la disolución de rocas carbonatadas (dolomías y calizas magnesianas) evaporita y de la alteración de Silicatos ferromagnesianos así como de agua marina.

La solubilidad de la magnesita (MgCO_3) en las aguas subterráneas naturales es mayor que la de la calcita (CaCO_3) por lo que, en condiciones normales, el MgCO_3 no precipita directamente de la disolución de modo que, para un período dilatado de tiempo puede producirse cierto grado de sobresaturación respecto a los diferentes carbonatos magnésicos.

Los procesos de intercambio iónico influyen también en las concentraciones de Mg^{++}

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 9 de 32 hojas

en aguas subterráneas. En ellas el Mg^{++} es retenido con preferencia al Ca^{++} en suelos y rocas.

En aguas dulces naturales el contenido en ión Mg^{++} no suele sobrepasar 40 mg/l. En terrenos calcáreos pueden rebasarse a veces 100 mg/l y en terrenos evaporíticos pueden alcanzarse valores de 1000 mg/l.

3.1.6. Ión Sodio (Na^+)

El sodio es liberado por la meteorización de silicatos tipo albita ($NaAlSi_3O_8$) y la disolución de rocas sedimentarias de origen marino y depósitos evaporíticos en que se presenta fundamentalmente como NaCl.

Una fuente importante de Na^+ la constituyen los aportes de agua marina en regiones costeras tanto por fenómenos de intrusión en acuíferos costeros como por infiltración del agua de lluvia a la que se incorpora desde el mar. Las sales de Na^+ son altamente solubles y tienden a permanecer en solución ya que no se producen entre ellas reacciones de precipitación como ocurre en el caso del Ca^{++} . Sin embargo, el Na^+ puede ser adsorbido en arcillas de elevada capacidad de cambio catiónico y puede ser intercambiado por Ca^{++} provocando una disminución de la dureza de las aguas (ablandamiento natural).

La presencia de sodio en cantidades elevadas es muy perjudicial para la agricultura ya que tiende a impermeabilizar los suelos, especialmente en zonas de drenaje deficiente: la presencia de Ca^{++} y Mg^{++} atenúa este efecto.

La concentración de Na^+ en aguas naturales es muy variable. pudiendo alcanzar hasta 120.000 mg/l. en zonas evaporíticas; sin embargo, raramente sobrepasa 100 ó 150 mg/l en aguas dulces normales.

3.1.7. Ión Potasio (K^+)

Procede de la meteorización de feldspatos y ocasionalmente de la solubilización de depósitos de evaporitas. en particular de sales tipo silvina (KCl) o carnalita ($K_2MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

El potasio tiende a ser fijado irreversiblemente en procesos de formación de arcillas y de adsorción en las superficies de minerales con alta capacidad de intercambio iónico: por ello su concentración en aguas subterráneas naturales es generalmente mucho menor que la del Na^+ a pesar de que su contenido en las rocas es por lo común ligeramente inferior a la del Na^+ . En aguas subterráneas el contenido K^+ no suele sobrepasar 10 mg/l. aunque en casos excepcionales pueden alcanzarse 100000mg/l (salmueras).

Cantidades de K^+ por encima de 10 mg/l. pueden en ocasiones, ser indicio de contaminación por vertidos de aguas residuales.

3.1.8. Sílice (H_4SiO_4 ó SiO_2)

El origen fundamental de la sílice en el agua subterránea debe buscarse en los procesos de hidrólisis de feldspatos y silicatos en general. El cuarzo o la sílice amorfa por su baja solubilidad fuertemente dependiente de la temperatura, no son fuentes significativas del SiO_2 del agua subterránea.

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 10 de 32 hojas

Aunque la sílice disuelta suele representarse como SiO_2 , en la mayoría de las aguas naturales aparece como H_4SiO_4 , monomérico que no comienza a disociarse hasta valores de pH superiores a 9 siendo su solubilidad prácticamente independiente del pH hasta dicho valor.

Por lo general la concentración de SO_2 en aguas subterráneas sobrepasa 3-8 mg/l. (solubilidad del cuarzo a 25°C) pero en ocasiones puede aproximarse a 100 mg/l.

3.1.9. Oxígeno disuelto

La determinación del oxígeno disuelto es práctica cada vez más frecuente en los análisis químicos de agua. Su importancia deriva del hecho de su capacidad de oxidación de diferentes tipos de constituyentes que se encuentran en forma reducida y de modificar, en consecuencia, la solubilidad de los mismos.

En último término la fuente de oxígeno disuelto en aguas en contacto con el aire es la atmósfera. Una fuente indirecta es también el proceso de fotosíntesis.

El contenido en oxígeno disuelto sirve como indicador de las condiciones bioquímicas del agua en un lugar y momento determinado. Más adelante se comentan algunas propiedades del agua en relación con el oxígeno disuelto. Aunque la convicción generalizada era que el oxígeno disuelto se consumía en procesos de oxidación de materia orgánica en la parte superior de la zona no saturada existen evidencias aún no completamente explicadas de que el contenido en oxígeno disuelto en aguas subterráneas profundas puede ser notable.

La concentración de O_2 normal en aguas subterráneas puede llegar incluso a valores de saturación variables en función de la presión y la temperatura (13,3 mg/l a 10°C, 7.6 mg/l a 30°C). Sin embargo las aguas anóxicas son frecuentes.

3.2. Algunos constituyentes minoritarios

3.2.1. El ión fluoruro (F^-)

Parece estar relacionado con la alteración de rocas plutónicas. Su concentración raramente sobrepasa 2 mg/l. El flúor es esencial para la estructura ósea y dental de los animales superiores y el hombre. En contenidos superiores a 1 mg/l. puede ser nocivo mientras que sin o está presente o su concentración es ínfima pueden producirse caries.

3.2.2. El ión bromuro (Br^-)

Se comporta de modo similar al Cl^- pero es mucho menos abundante. En agua de mar está en concentraciones de 65 mg/l. La relación Cl^-/Br^- es generalmente mucho mayor en aguas continentales que en el agua del mar.

3.2.3. El ión yoduro (I^-)

Aunque no suele aparecer más que como elemento traza es esencial para la nutrición humana. Su circulación parece estar notablemente influenciada por procesos bioquímicos. En agua del mar su concentración es de 0.06 mg/l.

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 11 de 32 hojas

3.2.4. El boro (B).

A pesar de ser un constituyente minoritario en la mayoría de las aguas es esencial en pequeñas cantidades para el crecimiento de las plantas. En concentraciones excesivas es perjudicial tanto en los suelos como en las aguas de riego pudiendo ser tóxico para ciertas plantas en concentraciones relativamente bajas. Procede de la alteración de rocas ígneas. Gases volcánicos agua marina -que contiene 4.6 mg/l de este elemento y desde la que puede vaporizarse- terrenos evaporíticos y de detergentes.

3.2.5. El fósforo (P)

En las aguas naturales parece encontrarse en forma de ortofosfato (PO_4^{-3}). Al igual que el nitrato es un nutriente esencial para las plantas pero se encuentra en concentraciones mucho menores que este, probablemente por su acusada tendencia a formar iones complejos y compuestos de baja solubilidad con un extenso número de metales y por ser adsorbido por sedimentos hidrolizados especialmente minerales de la arcilla en el suelo. Las principales fuentes de fosfatos se asocian a la explotación de rocas ígneas o sedimentarlas marinas que contienen este elemento a la industria de manufacturación de fertilizantes fosfatados, a las aguas residuales de origen urbano (detergentes) o ganadero, etc.

3.2.6. El hierro (Fe)

Es un elemento esencial para el metabolismo de animales y plantas. En aguas subterráneas suele encontrarse en forma de Fe^{++} aunque puede presentarse como Fe^{+3} , FeOH^{+2} , FeOH^{+} en función del pH contenido en oxígeno y dependiendo a menudo del contenido del agua en otros elementos (carbonatos. bicarbonatos. sulfatos, etc).

La concentración de este elemento en el agua está controlada por procesos de equilibrio químico como oxidación-reducción, precipitación y disolución de hidróxidos, carbonatos y sulfuros, formación de complejos especialmente con materia orgánica y también por la actividad metabólica de animales y plantas.

Valores de concentración de hierro entre 1 y 10 mg/l. pueden ser comunes aunque aguas con pH entre 6 y 8 pueden presentar concentraciones de hasta 50 mg/l, cuando los bicarbonatos se encuentran por debajo de 61 mg/l. Lo más normal es que se encuentre en concentraciones inferiores a 0.1 mg/l.

3.2.7. El manganeso (Mn)

Es esencial para el metabolismo de las plantas. Aunque suele pensarse que su comportamiento es similar al del hierro existen notables diferencias. Se puede encontrar en forma de Mn^{++} o en forma de complejo (Mn H CO_3^{+}). Por regla general se encuentra en concentraciones inferiores a las del hierro. En cantidades apreciables produce sabor desagradable en el agua lo que evita a menudo su ingestión en grandes dosis, que podría afectar al sistema nervioso central.

3.3. Características fisicoquímicas

El agua subterránea natural como consecuencia de su composición química y de

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 12 de 32 hojas

acciones naturales externas, presenta una serie de propiedades o características fisicoquímicas: color, turbidez, sabor, temperatura, conductividad eléctrica, dureza, etc. Estas propiedades varían en el espacio y en el tiempo. A continuación se describen las más representativas.

3.3.1. Temperatura

La temperatura del agua subterránea, en un punto y momento determinado, representa un estado de equilibrio entre los "aportes" y las "extracciones" caloríficas en ese punto.

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 es de 3°C/100 m.

La distribución espacial de temperaturas en un acuífero depende de la conductividad térmica e hidráulica del medio, de la relación longitud/profundidad de la cuenca. configuración del nivel freático distribución de la temperatura ambiente respecto a las zonas de recarga y descarga. etc.

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 control del quimismo de las aguas. en particular cuando entre áreas diferentes del acuífero existen notables diferencias de temperatura que pueden influir en la solubilidad de determinadas sustancias por ejemplo. CaCO₃.

3.3.2. Conductividad residuo seco y total de sólidos disueltos

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) $\mu\text{mho}/\text{cm}$ (micromho/cm) ambas equivalentes.

La variación de temperatura modifica notablemente la conductividad. Para disoluciones diluidas se estima que el aumento de temperatura en 1°C se traduce en un aumento de alrededor del 2% en la conductividad.

Se denomina "residuo seco" (RS) a las sustancias que permanecen después de la evaporación de un volumen determinado de agua, generalmente un litro, una vez eliminadas las que hubieran estado en suspensión.

3.3.3. El total de sólidos disueltos (TSD)

Mide el peso de todas las sustancias disueltas en el agua sean o no volátiles. Aunque residuo seco y total de sólidos disueltos suelen tomarse como sinónimos no son exactamente equivalentes debido a los procesos de deshidratación pérdida de CO₂, etc. que se producen al calentar el agua, hasta 110°C por lo general para determinar el residuo seco.

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 13 de 32 hojas

Diversos factores (tipo de ión, grado de disociación. movilidad iónica. etc.) determinan que no exista una relación estrecha entre conductividad y TSD ó RS.

En todo caso se han propuesto diferentes relaciones de proporcionalidad entre estos parámetros. Así $TSD=C \cdot A$ ó $C=B \cdot RS$, en que A varía entre 0.54 y 0.96 y B entre 1.15 y 1.56, TSD y RS se expresan en mg/l.

Los valores de conductividad de las aguas subterráneas naturales varían considerablemente. Valores normales en aguas dulces oscilan entre 100 y 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, en Salmueras pueden alcanzarse valores de 100000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.3.4. pH

Se define $\text{pH} = -\log [H^+]$. El valor del pH define la acidez de una agua, siendo para aguas neutras $\text{pH} = 7$, para aguas ácidas $\text{pH} < 7$ y, para aguas básicas $\text{pH} > 7$.

El pH aumenta con el aumento de temperatura hasta en un 8% por lo que debe referirse a la temperatura de medida in situ.

Por regla general el pH de las aguas naturales se mantiene entre 6.5 y 8, aunque excepcionalmente puede variar entre 3 y 11.

El pH juega un papel importante en muchos procesos químicos y biológicos de las aguas subterráneas naturales (equilibrio carbonatado, procesos redox. etc.). Es fácilmente alterable por lo que su determinación debe hacerse en el momento de la toma de muestra

3.3.5. Alcalinidades TAC y TA

La alcalinidad de un agua determina su capacidad para neutralizar ácidos. Esta capacidad debe definirse pues para ciertos rangos de pH. Así la alcalinidad TAC mide la capacidad de neutralización hasta $\text{pH}=4.5$ y la alcalinidad TA hasta $\text{pH}=8.3$.

En la mayoría de las aguas naturales la alcalinidad está producida prácticamente por los iones carbonato y bicarbonato aunque, en ocasiones otros ácidos débiles como el silícico, fosfórico, bórico y ácidos orgánicos pueden contribuir de forma notable al desarrollo de esta propiedad.

El valor de TAC está comprendido por lo común entre 100 y 300 mg/l de CaCO_3 mientras el de TA suele oscilar entre 0 y 10 mg/l de CaCO_3

3.3.6. Dureza

La dureza de un agua mide la capacidad de ésta para consumir jabón o producir incrustaciones. Aunque en la reacción con jabón para producir compuestos insolubles pueden intervenir Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Ba, Zn, etc., actualmente la dureza se define en términos de contenido en Ca y Mg (dureza total). Menos utilizados son los términos dureza permanente y dureza temporal que representan la parte de la dureza asociada al Cl^- y SO_4^{2-} y la parte asociada a las especies carbónicas respectivamente.

Al igual que el TA y el TAC la dureza suele expresarse bien en mg/l de CaCO_3 , bien en grados franceses ($^\circ\text{F}$). ($1^\circ\text{F} = 10 \text{ mg/l de } \text{CaCO}_3$) aunque esta última unidad va cayendo en desuso.

La dureza de las aguas subterráneas naturales varía generalmente entre 10 y 300 mg/l

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 14 de 32 hojas

de CaCO_3 , pudiendo llegar a 2000 o más. Las aguas duras son por lo general, incrustantes en tanto que las blandas suelen ser agresivas.

3.3.7. Demanda química de O₂ (DQO) y demanda bioquímica de O₂ (DBO)

La demanda química de oxígeno mide la capacidad de un agua para consumir oxidantes en procesos químicos (materia orgánica oxidable, Fe^{++} , Mn^{++} , NH_4^+ , etc.). En aguas naturales el valor usual de DQO varía desde 1 a 15 mg/l.

La demanda bioquímica de oxígeno es la cantidad de oxígeno precisa para eliminar por procesos biológicos aerobios, la materia orgánica contenida en un agua. Suele referirse a un periodo de cinco días. En aguas subterráneas por lo general la DBO, suele ser inferior a 1 mg/l O₂. En los países anglosajones la demanda bioquímica de oxígeno suele denominarse demanda biológica de oxígeno.

4. Evolución

En la generalidad, el agua subterránea de flujo regional (extenso), evoluciona, pasando el contenido aniónico de bicarbonatada, en la zona de recarga, a sulfatada, en la de conducción y, finalmente, a clorurada en la de descarga. En lo referente al contenido catiónico, la evolución es de cálcica a magnésica y, finalmente, sódica. En la Fig. 6.1 (Custodio y Llamas, 1976) se esquematiza en un perfil la evolución hidroquímica ideal de un flujo subterráneo regional.

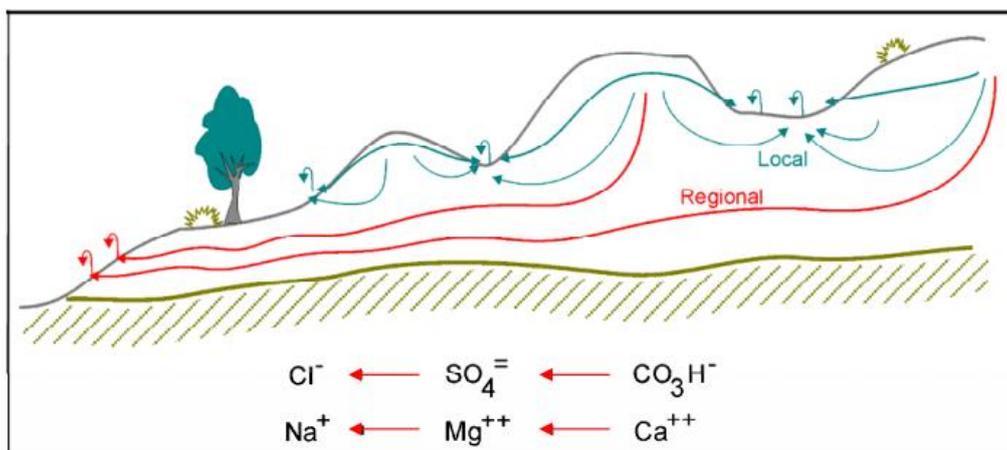


Figura 6.1: Evolución Hidroquímica ideal del flujo subterráneo regional

4.1. Sales aportadas por las rocas

Las distintas rocas con la interacción del agua pueden aportar los siguientes elementos a los constituyentes del agua.

4.1.1. Ígneas.

Las más comunes son granito entre las plutónicas y basalto entre las volcánicas. La disolución de los silicatos es más rápida en aguas ácidas que alcalinas y se ve favorecida por el CO₂. Los productos de reacción pueden generar arcillas que fijan al K⁺ anteriormente disuelto (Hem, 1959). El agua vinculada a granitos en general es poco salina, predominado CO_3H^- , Na^+ y Ca^{2+} , la SiO₂ puede aparecer en concentraciones de 20 a 100 ppm. Normalmente $r_{\text{Na}} > r_{\text{Cl}}$ y el residuo salino no

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 15 de 32 hojas

supera 500 ppm. El agua relacionada con basaltos posee menos sílice que la de granitos (menos de 60 ppm), pero más Fe^{++} y Mg^{++} . El pH suele ser alto por la alteración de las olivinas (Custodio y Llamas, 1976).

4.1.2. Metamórficas.

Las aguas contenidas en estas rocas poseen características químicas intermedias entre las de las ígneas y las sedimentarias. El agua circulante por esquistos, cuarcitas, filitas y mármoles, poseen tenores en SiO_2 bajos (<30 ppm) los mármoles suelen generar agua bicarbonatada - cálcica.

4.1.3. Sedimentarias

La composición del agua vinculada depende del tipo de roca. Debido a que poseen mayor porosidad que las cristalinas, en general dan agua con mayor concentración salina.

4.1.3.1. Resistitas

Están formadas por los minerales que las originaron (cuarzo, mica, silicatos resistentes). Los representantes típicos de estas rocas son: areniscas, arenas, conglomerados, gravas. La composición del agua puede asemejarse a la del cemento o a la de los clastos (granos).

4.1.3.2. Hidrolisitas.

Formadas por partículas provenientes de la hidrólisis de otras rocas (arcillas, pizarras). De baja permeabilidad y alta porosidad en general poseen aguas salobres o saladas. Abunda Cl^- , SO_4^- y Na^{++} , aunque también pueden presentar Ca^{++} , Mg^{++} y SiO_2 .

4.1.3.3. Precipititas.

Producto de reacciones químicas que dan lugar a sales insolubles (calizas y dolomías). Las calizas producen CO_3H^- y Ca^{++} de acuerdo a la cantidad de CO_2 disuelto. Las dolomías, aportan CO_3H^- y cantidades equivalentes de Ca^{++} y Mg^{++} por lo que la relación rCa^{++}/rMg^{++} es aproximadamente igual a 1.

4.1.3.4. Evaporitas.

Formadas por la precipitación de sales fácilmente solubles (yeso, anhidrita, halita), debido a la concentración por evaporación. El agua subterránea asociada tiene muy alta salinidad. El yeso y su variedad anhidra (anhidrita) dan aguas con elevados tenores en SO_4^- , Ca^{++} y frecuentemente Na^+ , Mg^{++} y Cl^- .

4.1.3.5. Carbonosas y bituminosas.

Se vinculan a ambientes reductores originando aguas de alta salinidad con concentraciones elevadas en Fe^{++} y S^- . Los sulfatos faltan o se presentan en concentraciones muy bajas, pero la elevada proporción de CO_2 facilita la disolución de otros minerales como el carbonato de calcio y la sílice, dando aguas con tenores elevados en CO_3H^- y SiO_2 .

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 16 de 32 hojas

5. Análisis Químicos

Para realizar todo el estudio Hidroquímico debe realizarse a través de análisis químicos. En los análisis hay que determinar como mínimo los aniones y cationes mayoritarios y algunos parámetros físico químicos como la temperatura, pH, la conductividad eléctrica, el oxígeno disuelto y la alcalinidad.

Para hacer las clasificaciones y determinar la calidad del agua, se debe hacer primero, una evaluación del análisis químico para verificar la consistencia de los análisis realizados en laboratorio. Esto se realiza, con un balance iónico (electroneutralidad) y la verificación de relaciones entre algunos iones y parámetros, los cuales indican que la muestra de agua fue analizada correctamente y los resultados son confiables.

5.1. Balance iónico

Mide la diferencia entre el total de aniones y cationes expresados en mili equivalentes por litro (meq/l), determinados analíticamente. El error del balance iónico, se define según la Ec 1, y hace parte de un requerimiento mínimo que debe hacerse dentro de la evaluación del análisis químico, para establecer la confiabilidad de los resultados del laboratorio.

$$Error (\%) = \frac{\sum cationes - \sum aniones}{\frac{\sum cationes + \sum aniones}{2}} \times 100 \quad (1)$$

Los rangos de error para aceptar o no el análisis de una muestra de agua, dependen según la literatura, del valor de conductividad eléctrica (Custodio y Llamas, 1976), o de la sumatoria de aniones (Crites y Tchobanoglous, 2000). La Tabla 1 y Tabla 2 presentan los valores para cada criterio respectivamente

Tabla 1: Error aceptable en balance iónico según la conductividad eléctrica

Conductividad eléctrica (µs/cm)	50	200	500	2000	>2000
Error aceptable (%)	± 30	± 10	± 8	± 4	± 4

Tabla 2: Error aceptable en balance iónico según la suma de aniones

Σaniones (meq/L)	Error aceptable (%)
0 - 3	± 0.2
3 - 10	± 2
10 -800	± 5

Estos valores suelen ser conservadores, y por lo tanto, se acepta un valor máximo en el error del balance iónico de 10 %.

También se analizan algunas relaciones entre iones:

$$\frac{K}{(Na + K)} < 20\%$$

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 17 de 32 hojas

$$\frac{Mg}{(Ca + Mg)} < 40\%$$

$$\frac{Ca}{(Ca + SO_4)} > 50\%$$

$$\frac{Na}{(Na + Cl)} > 50\%$$

$$0,55 < \frac{STD_{medido}}{Cond\ Eléctr} > 0,75$$

$$90 < \frac{Cond\ Eléctr}{\sum cationes_{meq/l}} > 110$$

5.2. Clasificación Química del Agua Subterránea

La gran variedad de componentes y características fisicoquímicas del agua natural, exige su clasificación en grupos, para tener una información breve y sencilla sobre la composición química.

5.2.1. Clasificación por dureza

Puede variar según la zona y el uso específico que se dé al agua, por esta razón, en la literatura se encuentran rangos que pueden variar de un autor a otro. En la Tabla 3 se presenta la clasificación según Custodio y Llamas (1976).

Tabla 3: Clasificación por dureza, Custodio y Llamas 1976

Tipo de agua	mg/l como CaCO ₃
blanda	0 - 60
algo dura	61 - 120
dura	121 - 250
muy dura	> 250

5.2.1.1. Clasificación por iones dominantes

La clasificación por iones dominantes utiliza herramientas gráficas para su representación. Se nombra el agua por el anión o catión que sobrepasa el 50% de sus sumas respectivas. Si ninguno sobrepasa el 50%, se nombran los dos más abundantes. Si conviene, se puede añadir el nombre de algún ion menor de interés y que esté en concentración anormalmente alta. El manejo y estudio de análisis químicos puede simplificarse con el empleo de gráficos y diagramas, en especial cuando se trata de hacer comparaciones entre varios análisis de aguas de un mismo lugar en épocas diferentes o de lugares diferentes (Custodio y Llamas, 1976).

Son múltiples los diagramas desarrollados con este fin: diagramas columnares, triangulares, circulares, poligonales, columnares logarítmicos, etc.

5.2.1.2. Diagrama columnares. Diagrama de Collins

Se disponen dos columnas, una con los cationes en el orden Ca, Mg, Na, K; en la otra se agrupan los aniones en el orden CO₃H⁺CO₃, SO₄, Cl, (NO₃). Sólo permite un análisis por cada muestra, se adapta a mapas hidroquímicos.

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 18 de 32 hojas

Tipos:

- con valores en meq/l: Diagrama de Collins. Las alturas de las columnas son teóricamente iguales (o casi por error en el análisis). Se pueden asociar aniones con cationes porque están en orden de solubilidad. (Fig. 5.1).
- con valores en ppm: no tienen utilidad especial.
- valores en %meq/l: no permiten apreciar concentraciones reales pero sí efectuar asociaciones

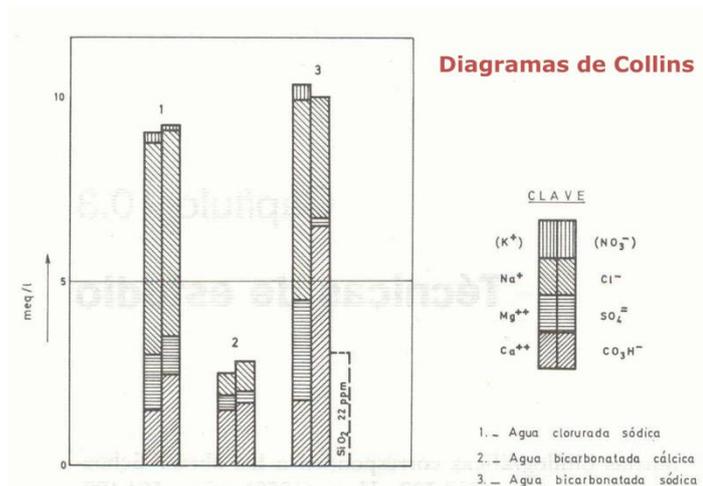


Figura 5.1: Diagrama Columnar o de Collins en meq, las dos columnas deben tener alturas parecidas

5.2.1.3. Diagramas Triangulares

Son ideales para representar tres componentes. Se exige que los iones estén reducidos a % y sólo permiten reunir tres aniones y/o tres cationes. A cada vértice corresponde el 100%. La forma más usual es de % meq/l (Fig. 5.2).

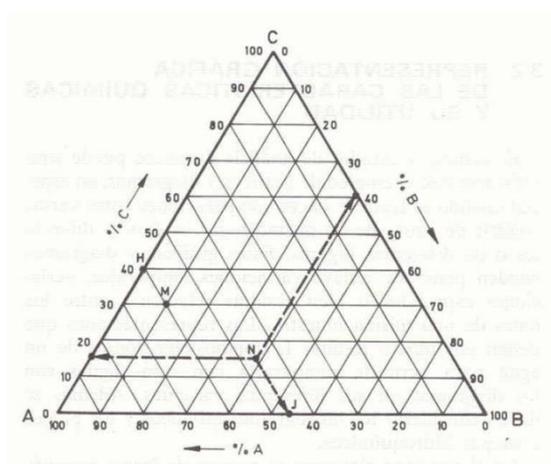


Figura 5.2: Diagrama Triangular en %meq/l. Sólo se pueden representar los aniones o los cationes

5.2.1.4. Diagrama de Piper

En este caso se combinan dos diagramas triangulares uno para cationes y otros para aniones, cuyos puntos se proyectan en un paralelepípedo superior. Se trabaja con %meq/l. (Fig. 5.3). Tiene la ventaja que se pueden trabajar varias muestras juntas.

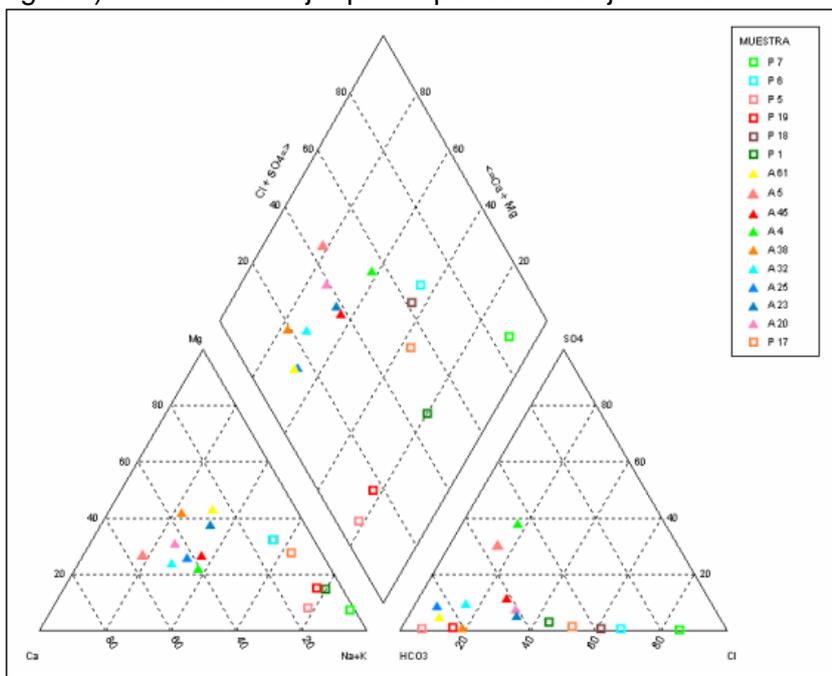


Figura 5.3: Diagrama de Piper en %meq/l.

En la Fig. 5.4 se puede observar las distintas partes y a qué clasificación de agua puede corresponder cada muestra estudiada.

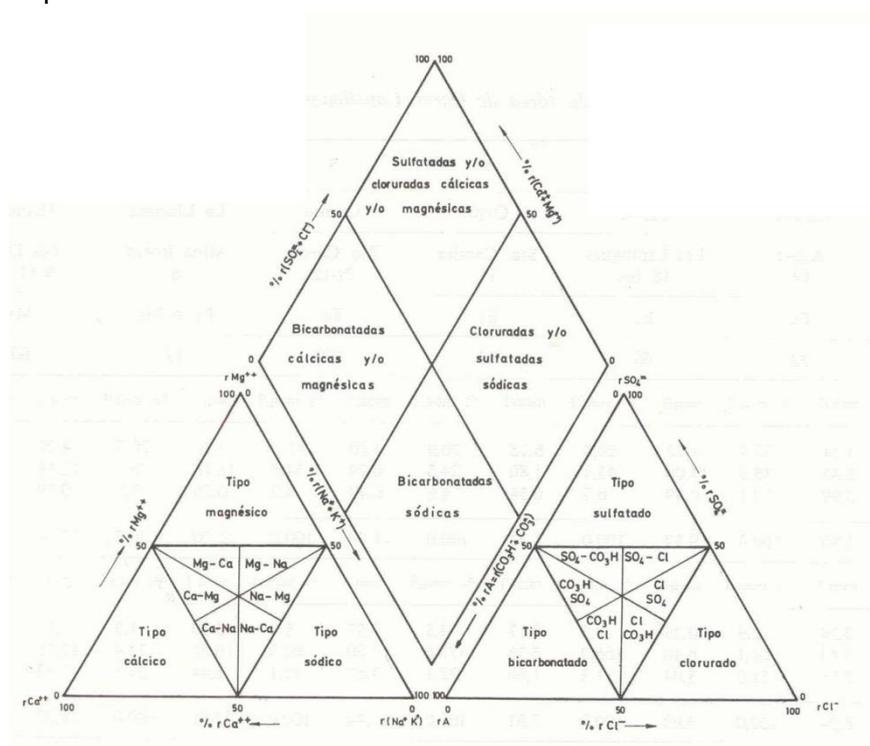


Figura 5.4: Diagrama de Piper y los distintos sectores para identificar el tipo de agua.

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 20 de 32 hojas

Una variación de los diagramas es un diagrama denominado Diagrama de Durov (Fig. 5.5), que por la posición que tiene se puede añadir otros ejes para representar otras características

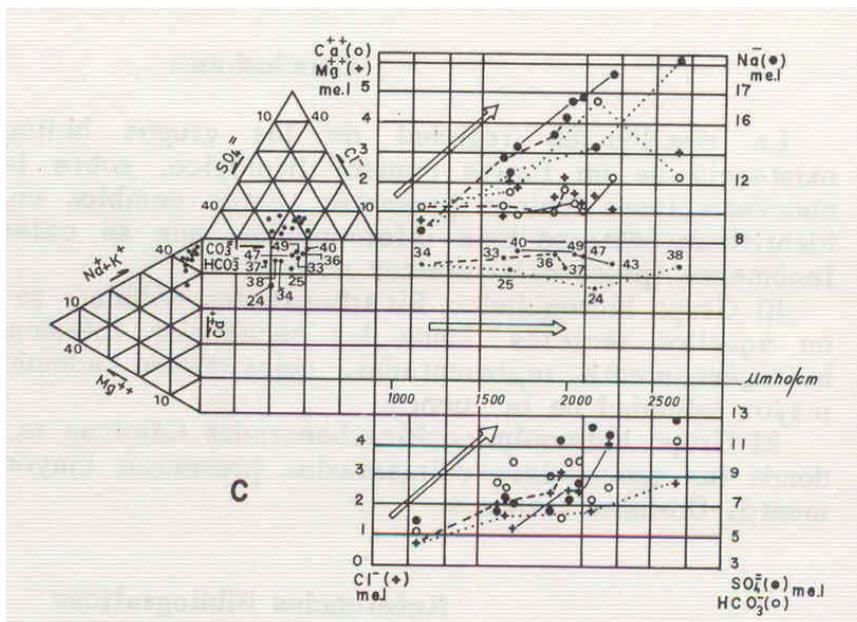


Figura 5.5: Diagrama de Durov con un eje de conductividad añadida

5.2.1.5. Diagramas circulares

Se dibuja un círculo de radio proporcional al residuo seco o al total de meq/l disueltos. Este círculo se divide en sectores proporcionales a los % de los diversos componentes. Si se hace con los iones expresados en meq/l, la mitad del círculo es para los cationes y la otra mitad para los aniones (Fig. 5.6).

Se adaptan bien a ser usados en mapas geohidroquímicos. No permiten deducir relaciones entre componentes. Cada diagrama representa un análisis.

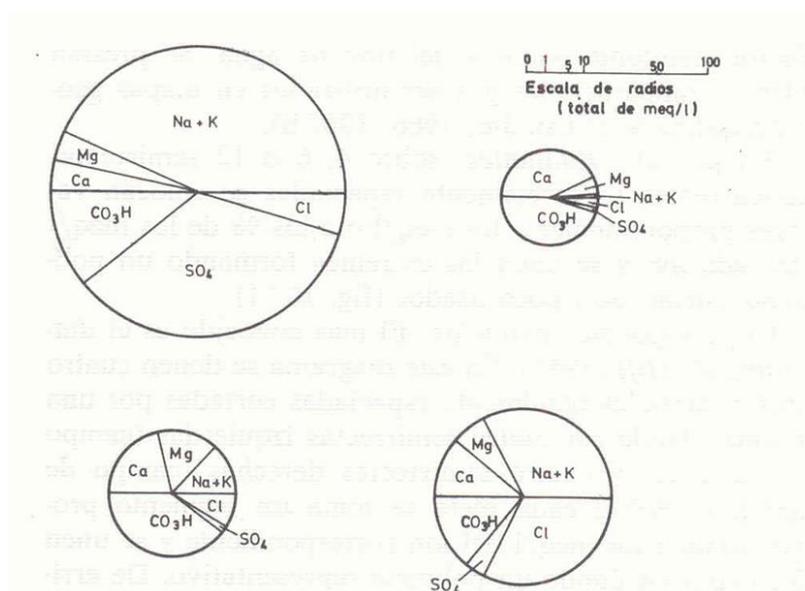


Figura 5.6: Diagrama circulares

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 21 de 32 hojas

5.2.1.6. Diagramas Poligonales o de Stiff

Se prestan bien a ser utilizados en mapas geohidroquímicos. Los más usados son los de Stiff. Cuenta con 4 rectas paralelas igualmente espaciadas cortadas por una normal dando así cuatro semirrectas izquierdas (campo de cationes) y cuatro semirrectas derechas (campo de aniones). Sobre cada recta se toma un segmento proporcional a los meq/l del ion correspondiente y se unen los extremos dando un polígono representativo (Fig. 5.7)

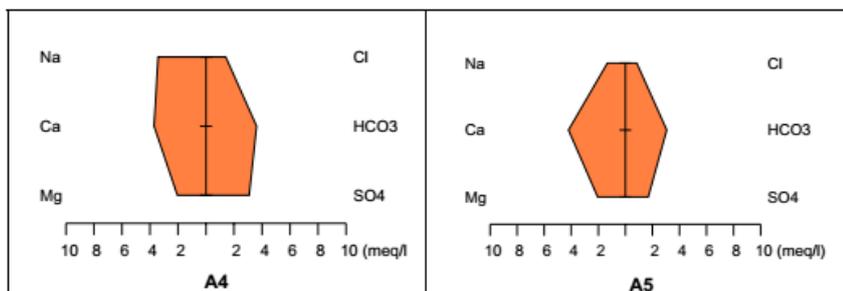


Figura 5.7: Diagramas de Stiff.

Se puede usar con % meq/l, en este caso no permite observar concentraciones absolutas pero si comparar.

5.2.1.7. Diagrama Radiales o de Tichel

Consiste en tomar sobre semirrectas convergentes segmentos proporcionales a cada ion y unir los extremos dando así un polígono. Sobre cada semirrecta se toma un solo ion o bien un catión y un anión simultáneamente. La forma de la figura resultante da idea del tipo de agua (Fig 5.8). Se prestan bien a ser utilizados en mapas geohidroquímicos

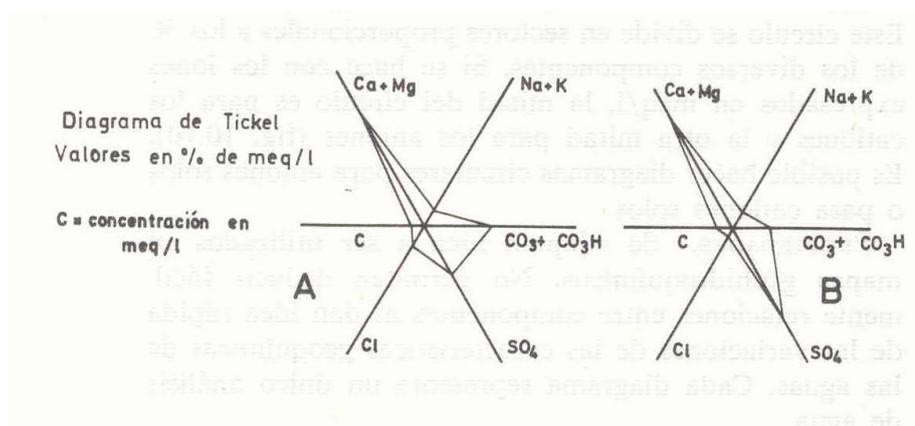


Figura 5.8: Diagramas de Tichel.

5.2.1.8. Diagramas de columnas verticales logarítmicas, Diagrama de Schoeller-Berkaloff

Se disponen varias semirrectas verticales paralelas igualmente espaciadas. A cada semirrecta se le asocia un anión y un catión y se representa a partir de un origen

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 22 de 32 hojas

segmentos proporcionales a la concentración en meq/l, todas las columnas tienen las potencias de 10 en la misma horizontal. Para facilitar se aísla una columna con esta graduación y las otras se expresan en ppm, para lo cual se tiene otra escala logarítmica con el mismo módulo pero colocada de tal modo que la división que valga el peso equivalente del ion quede en la misma horizontal que el 1 de la escala de meq/l (Fig 5.9; Fig 5.10).

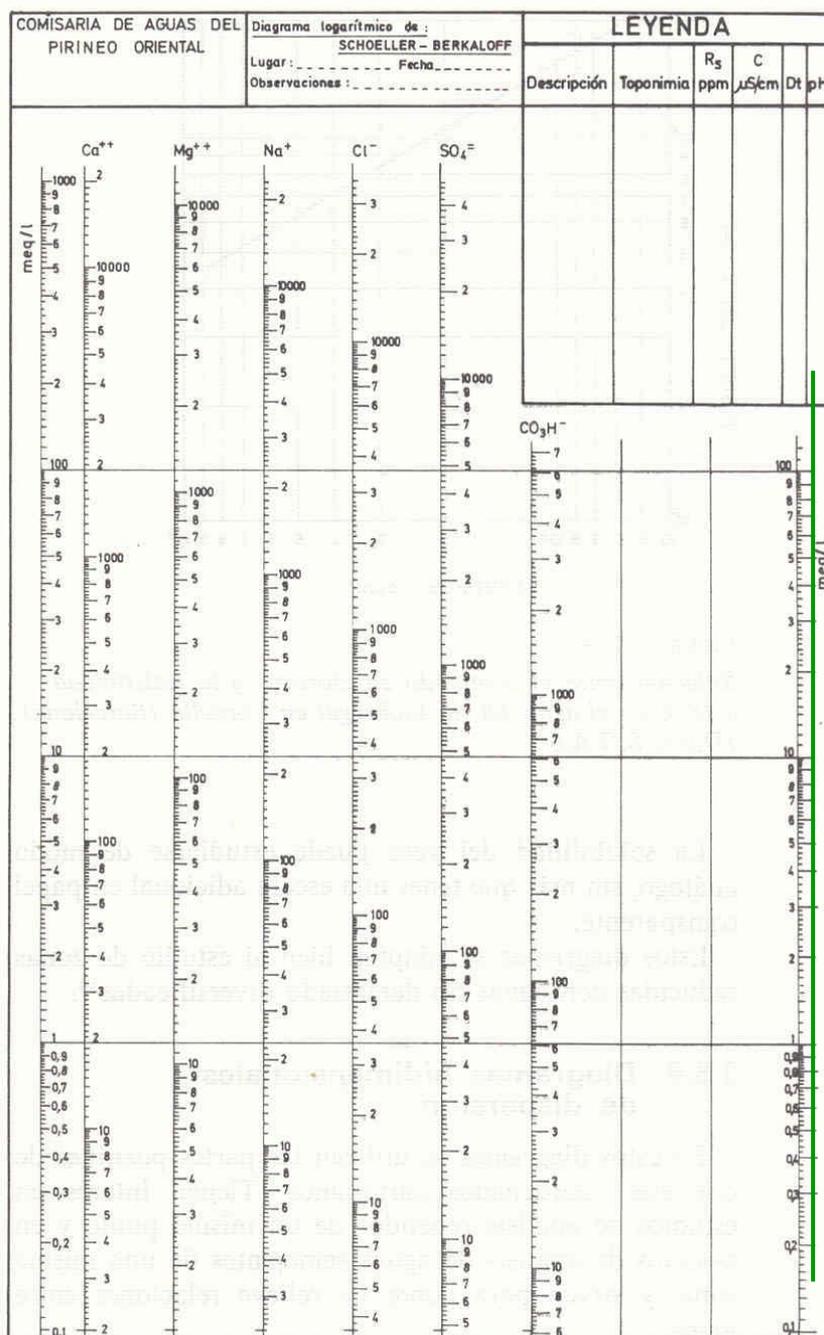


Figura 5.9: Diagrama de Schoeller-Berkaloff con los ejes en mg/l y en meq/l.

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 23 de 32 hojas

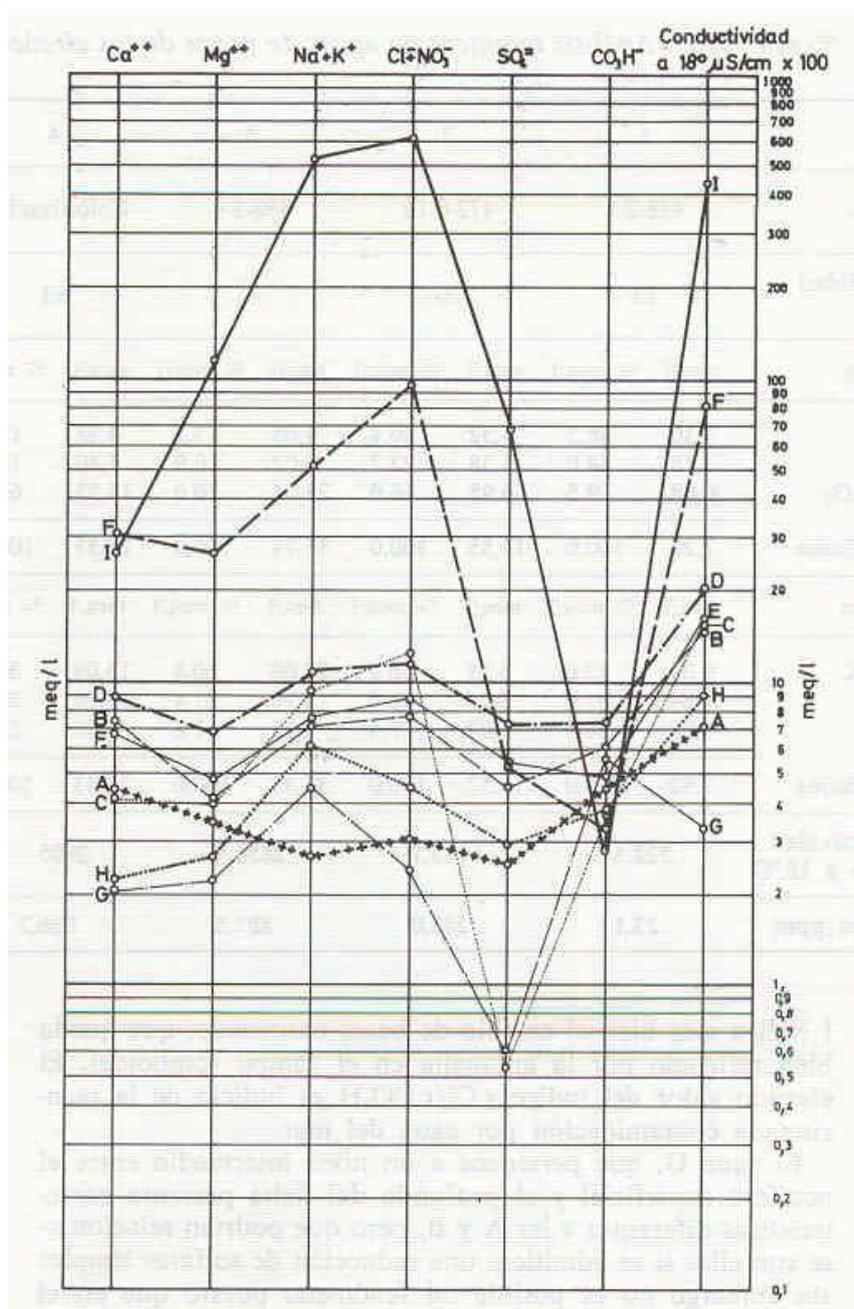


Figura 5.10: Distintas muestras representadas en un Diagrama de Schoeller-Berkaloff.

5.2.2. Variación espacial: Mapas de distribución espacial

5.2.2.1. Mapas de Isolíneas

Incluyen líneas que representan puntos con un mismo valor del parámetro analizado. Permiten evaluar la tendencia (gradiente) regional de determinado parámetro e identificar las áreas o sectores 'anómalos' con respecto a esa tendencia regional

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 24 de 32 hojas

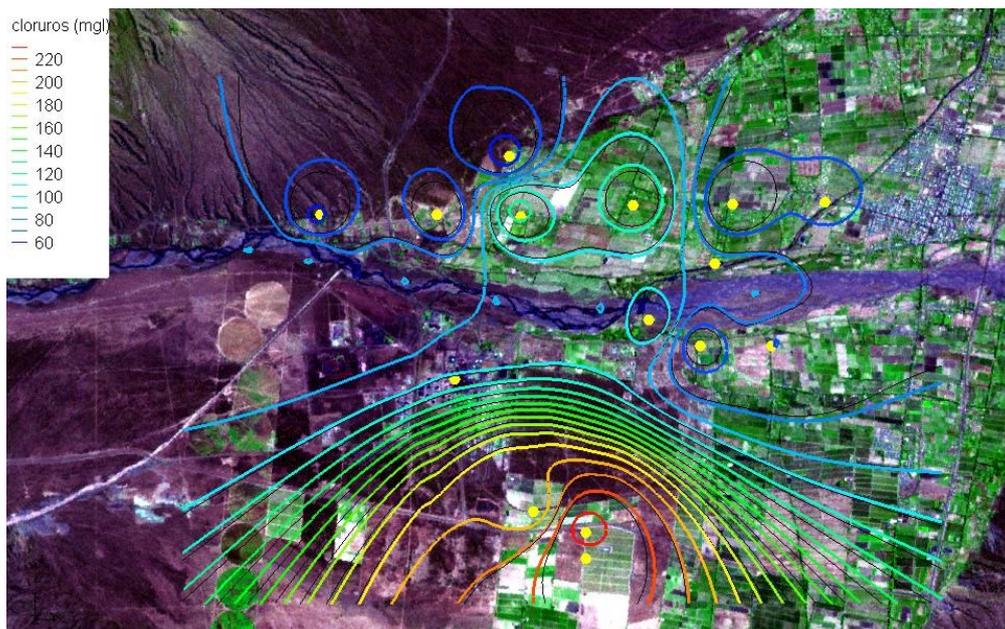


Figura 5.10: Mapa de curvas de isocloruros(mg/l) en el acuífero de la Cuenca Norte en el sector del río Mendoza entre Cacheuta y el Dique Cipolletti.

5.2.2.2. Mapas de la composición del agua

Permiten identificar rápidamente los sectores con la misma calidad, o si hay distintas recargas sobre el acuífero, o toda anomalía que se pueda presentar. Se usan algunos de los métodos visto anteriormente de gráficas de los análisis (Fig. 5.11)

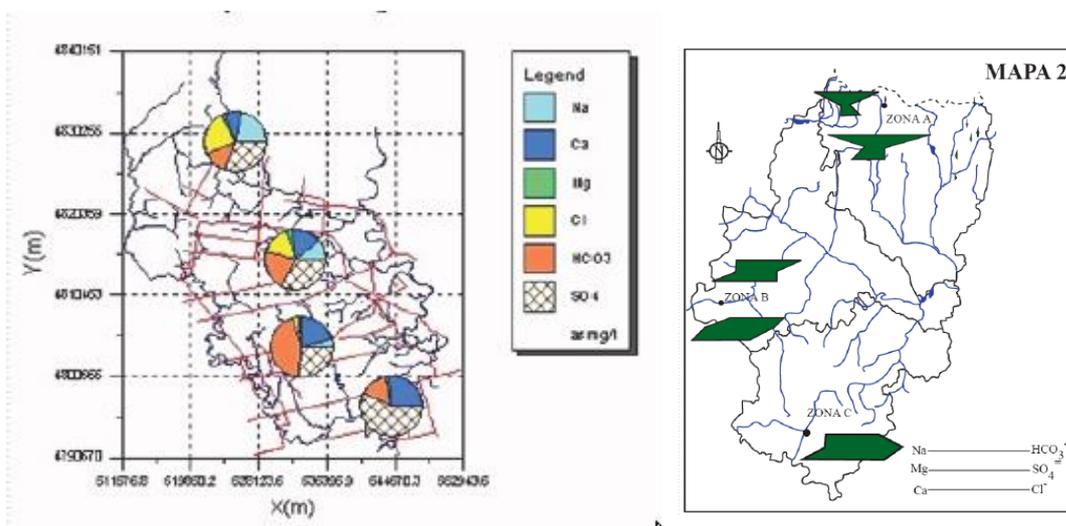


Figura 5.11: Mapas con círculos que representan los componentes mayoritarios y mapa con los diagramas de Stiff.

6. Calidad de las aguas subterráneas.

Cuando la composición y características del agua se consideran bajo el punto de vista de una utilización o aplicación determinada, nace el concepto de "calidad". Mientras la

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 25 de 32 hojas

composición en un instante y lugar determinados 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 habla entonces de calidad para el consumo humano, para la agricultura o para cierto tipo de industria.

La calidad para uso agrícola depende de cada cultivo en específico.

Por ejemplo para consumo humano la OMS ha establecido una clasificación, también el Código Alimentario Argentino establece una clasificación para el agua de consumo.

Para riego hay varias clasificaciones de calidad de agua, como por ejemplo la Clasificación según la FAO, o la clasificación según Weinstein, o la clasificación Internacional-Riverside modificada por Thorne y Peterson.

6.1. Contaminación de las aguas subterráneas

La mala calidad del agua subterránea puede ser debida a:

- causas naturales
- actividad humana

En general, al hablar de contaminación nos referiremos a esta última, por ejemplo, un vertido industrial, aunque en muchos casos de iones la mala calidad del agua sea debida a causas naturales, y también se utilice el término agua contaminada

En muchas ocasiones, la distinción de si la causa es natural o antrópica no es fácil, pues una actividad humana no contaminante (en general, los bombeos) altera un equilibrio previo, provocando el deterioro de la calidad del agua subterránea.

Hay grandes diferencias entre la contaminación de las aguas superficiales y de las aguas subterráneas que hacen que la de éstas últimas sea más grave:

- 1) En la detección: En aguas superficiales la contaminación es perceptible de inmediato, con lo que las posibles medidas de corrección pueden ponerse en marcha inmediatamente. En las aguas subterráneas, cuando se detecta el problema, pueden haber transcurrido meses o años.
- 2) En la solución: Las aguas de un río se renuevan con la rapidez de su flujo, de modo que, anulado el origen de la polución, en un plazo breve la calidad del agua vuelve a la normalidad. En los acuíferos, como su flujo es tan lento y los volúmenes tan grandes, se necesita mucho tiempo para que se renueve varias veces todo el agua contenida en él, e incluso entonces el problema persiste por las sustancias que quedaron adsorbidas en el acuífero. La descontaminación de acuíferos por medios artificiales es muy costosa y normalmente sólo es aplicable en acuíferos superficiales y no muy extensos.

En la Fig. 6.1 se puede observar cómo desde la superficie se puede contaminar directamente el acuífero o una corriente superficial relacionada.

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 26 de 32 hojas

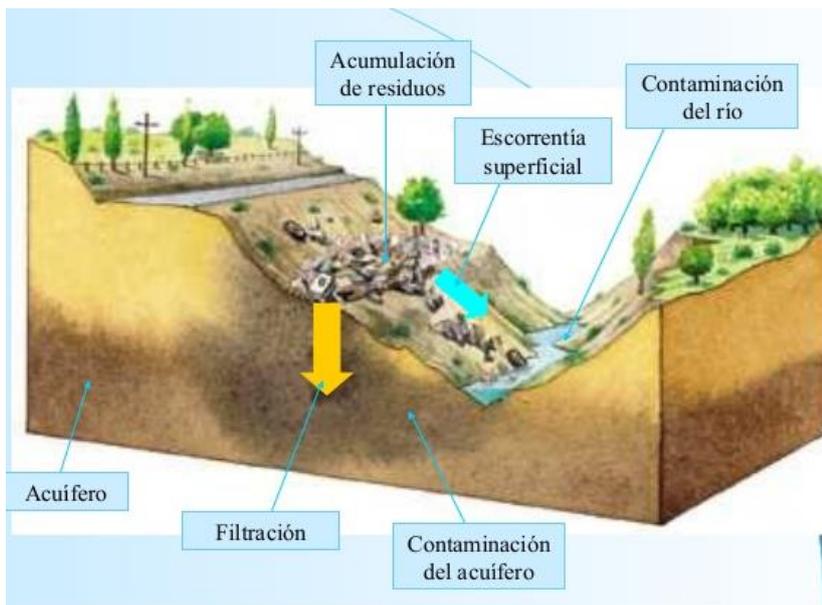


Figura 6.1: Contaminación por acumulación de residuos que infiltran hacia el acuífero o contaminan los arroyos superficiales e infiltran.

Una vez producida la contaminación de un acuífero, su regeneración suele ser extraordinariamente lenta (varias décadas), si es que puede ser revertida, con mínimas posibilidades de llegar nuevamente a sus condiciones de calidad original.

6.1.1. Actividades contaminantes de las aguas subterráneas

Se pueden englobar en los siguientes grupos:

- a. Residuos sólidos urbanos.

Normalmente depositados en superficie, alcanzan la superficie freática los líquidos procedentes de los propios residuos o el agua de lluvia infiltrada a través de ellos, que arrastra todo tipo de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

- b. Aguas residuales

Las aguas residuales de los núcleos urbanos se vierten a cauces superficiales o en fosas sépticas. En ocasiones, tras una ligera depuración, se esparcen en superficie para aprovechar el poder filtrante del suelo ("filtro verde"). Los lodos resultantes de la depuración pueden representar después una segunda fase del mismo problema.

Aportan diversas sustancias contaminantes: Detergentes, Nitratos, Bacterias y virus, materia orgánica disuelta.

- c. Actividades agrícolas

Muy difíciles de controlar al tratarse de contaminación difusa sobre grandes extensiones.

- Fertilizantes: Aportan al agua compuestos de N, P y K. En algunos casos, se ha calculado que hasta el 50 % de los nitratos usados como fertilizantes llega al acuífero por infiltración.
- Plaguicidas: Bajo esta denominación genérica se incluyen insecticidas,

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 27 de 32 hojas

fungicidas, acaricidas, nematocidas, rodenticidas, bactericidas, molusquicidas, herbicidas. Se han estudiado los distintos coeficientes de absorción, de degradación y la vida media de diversos pesticidas orgánicos. La persistencia oscila de una semana a varios años.

En ocasiones, las sustancias resultantes de la degradación del producto (metabolitos) son más peligrosas (más persistentes o más tóxicas) que el producto original. En otras ocasiones son las impurezas del producto que originan contaminación.

d. Ganadería

De los residuos de los animales proceden compuestos nitrogenados, fosfatos, bacterias, cloruros, y, en algunos casos, metales pesados. Normalmente no ocasionan problemas importantes, salvo en el caso de grandes instalaciones.

e. Actividades industriales y mineras

Las vías de contaminación y las sustancias contaminantes son tan variables como los tipos de industrias. Pueden generar efluentes como las grasas de los mataderos o cualquier producto químico líquido. Cuando los residuos son sólidos, la principal fuente de contaminación será la lluvia infiltrada a través de la escombrera, que disolverá sustancias contaminantes para alcanzar finalmente el acuífero subyacente. Los casos más graves están relacionados con accidentes en balsas o estanques donde se depositaban los líquidos tóxicos.

En el caso de las minas, puede producirse por las labores de tratamiento del mineral o por la infiltración de la lluvia a través de escombreras o diques de colas.

f. Actividad petrolera

Los derivados del petróleo, estas sustancias llegan a la superficie freática por infiltración desde vertidos accidentales o por roturas de depósitos o conducciones. Algunos son menos densos que el agua (LNAPL), con lo que se mantienen en la superficie del acuífero libre superficial, sólo una parte se disuelve. Otros hidrocarburos son más densos que el agua (DNAPL) y acaban en la parte baja del acuífero, aunque una parte puede disolverse.

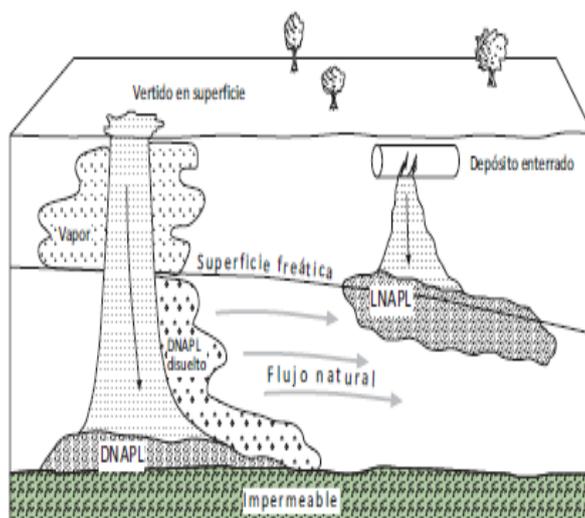


Figura 6.2: Contaminación por hidrocarburos.

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 28 de 32 hojas

g. Actividades nucleares

En las actividades mineras se generan grandes volúmenes de roca, de los que ya ha sido extraído el mineral aprovechable, pero que constituyen residuos de baja actividad.

En el caso de la actividad nuclear los procesos de refinado del mineral generan subproductos sólidos y semisólidos con pequeñas concentraciones de diversos isótopos, de los que el más preocupante es el ²²⁶Ra.

Finalmente en los reactores nucleares u otras industrias que utilicen combustible nuclear se producen residuos de baja actividad y combustible usado, que son residuos de alta actividad, cuyo almacenamiento debe ser especialmente cuidadoso en lugares donde no exista flujo de agua subterránea: Formaciones salinas profundas, rocas ígneas, formaciones arcillosas o zonas no saturadas (sin agua subterránea) en regiones áridas.

6.2. Vulnerabilidad

Desde que Margat (1968) introdujera el término “vulnerabilidad del agua subterránea a la contaminación”, se han sucedido numerosas definiciones, calificaciones y metodologías sobre el mismo, en muchos casos orientadas a su representación cartográfica. Hasta la fecha, sin embargo, no se ha logrado consenso sobre el alcance del término y en este sentido, existen dos grandes corrientes.

Una está representada por aquellos investigadores que consideran a la vulnerabilidad como una propiedad referida exclusivamente al medio (tipo de acuífero y cobertura, permeabilidad, profundidad, recarga, etc), sin tener en cuenta la incidencia de las sustancias contaminantes; a esta se la denomina *vulnerabilidad intrínseca* y en la otra orientación, se agrupan los que sí le otorgan, además del comportamiento del medio, trascendencia al tipo y carga del contaminante (*vulnerabilidad específica*).

También existen divergencias respecto a la utilidad de las representaciones cartográficas y a si la vulnerabilidad debe mantenerse en un marco cualitativo o pasar a otro cuantitativo. En este sentido en el Congreso XXIX del IAH, realizado en Bratislava en 1999, se produjo una fuerte controversia entre las escuelas alemana y checa, al sostener la primera la necesidad de adecuar nuevas metodologías para transformar a la vulnerabilidad en una variable cuantitativa, mientras que los checos propiciaron el mantenimiento del alcance cualitativo del término, debido al inconveniente que implica la asignación de magnitudes representativas a los componentes y procesos que inciden en la vulnerabilidad.

Vrba y Zaporozec (1994) definen a la vulnerabilidad como “una propiedad intrínseca del sistema de agua subterránea que depende de la sensibilidad del mismo a los impactos humanos y/o naturales”. De la definición se desprende que los autores incluyen en la misma tanto al sistema subterráneo como a los contaminantes y dentro de estos a los artificiales y a los naturales.

Foster e Hirata (1991) dicen que la “vulnerabilidad del acuífero a la contaminación, representa su sensibilidad para ser adversamente afectado por una carga contaminante impuesta”. En este caso al citar a una carga contaminante impuesta, los autores parecen referirse solamente a una contaminación de origen artificial.

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 29 de 32 hojas

Custodio (1995) señala: “la vulnerabilidad a la polución expresa la incapacidad del sistema para absorber las alteraciones, tanto naturales como artificiales”. Vuelven a aparecer aquí procesos naturales y/o artificiales, como potenciales generadores de la alteración.

Se verá dos métodos difundidos para caracterizar la vulnerabilidad. El método A (Fig. 6.3) y el método B (Fig. 6.4), llamado GOD donde se establece una cuantificación pero que no deja de ser cualitativa.

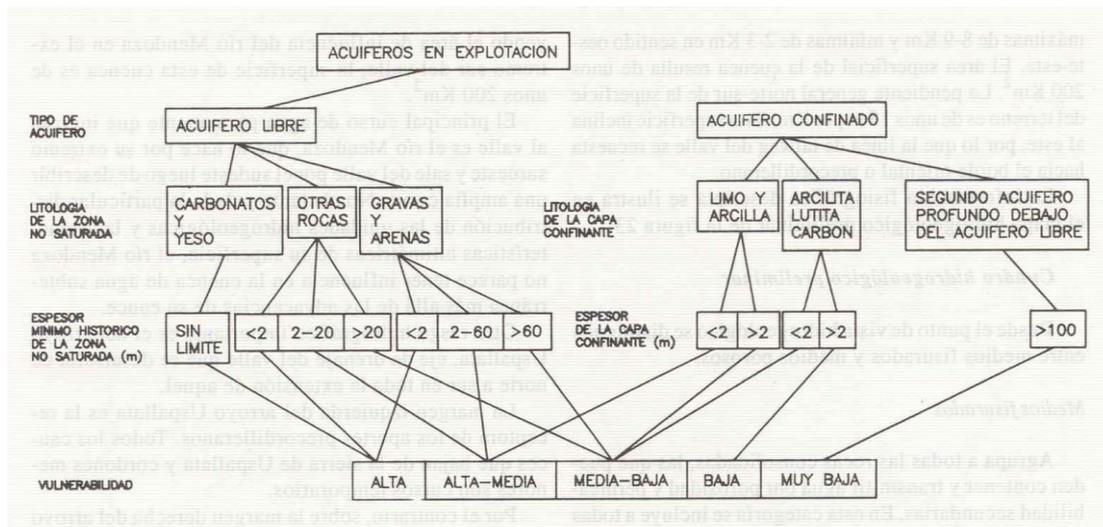


Figura 6.3: Método cualitativo según el tipo de acuífero, la litología y el espesor de la zona no saturada. Este método corresponde cuando el contaminante llega desde la parte superior por la recarga del sistema.

El método GOD también depende del tipo de acuífero, de la litología y del espesor de la zona no saturada. En la Fig. 6.4 puede observarse como se tiene en cuenta cada parámetro y cómo se obtiene un valor de vulnerabilidad que varía de 0 a 1, siendo 0 de un acuífero de baja vulnerabilidad difícil de contaminar el acuífero mientras 1 representa un acuífero muy susceptible de ser contaminado, por lo que tiene alta vulnerabilidad.

El valor que se obtiene en cada punto se multiplican para obtener el valor de vulnerabilidad final (Fig. 6.5).

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 30 de 32 hojas

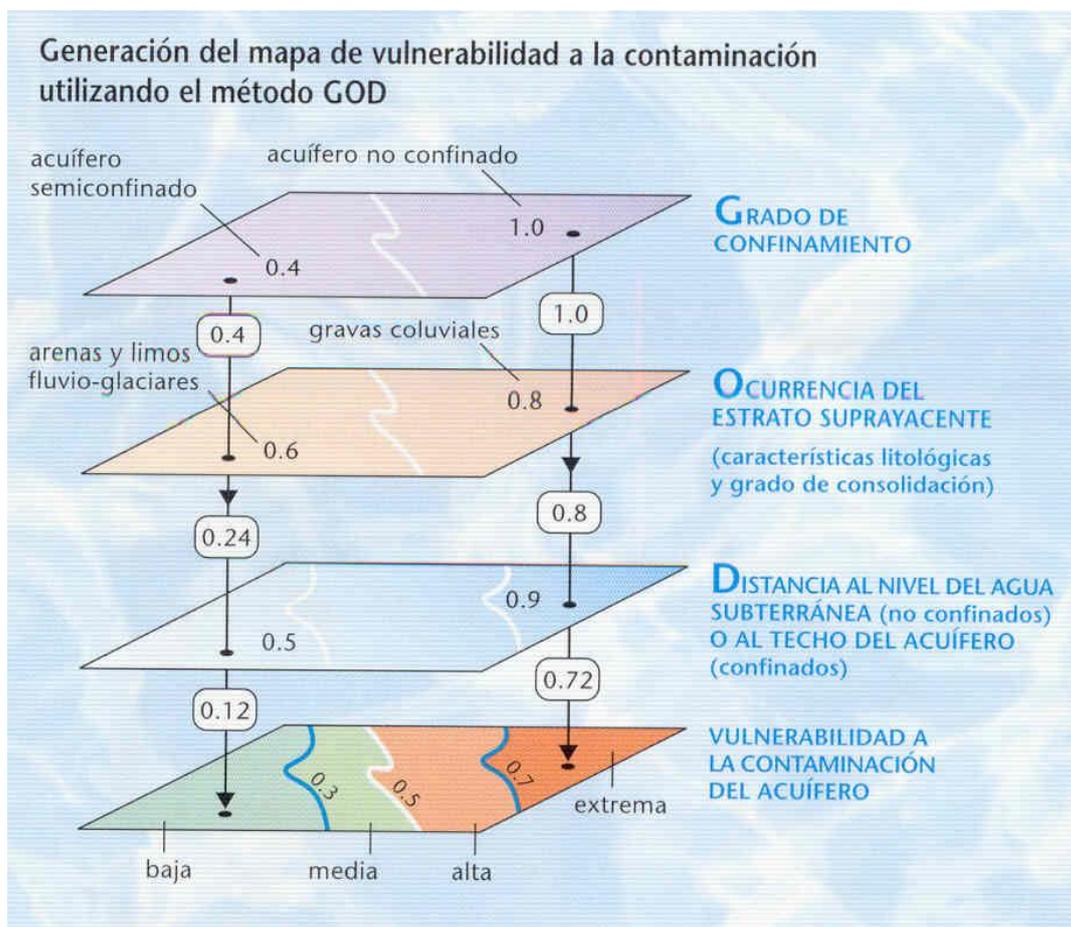


Figura 6.4: Método GOD según el tipo de acuífero, la litología y el espesor de la zona no saturada. Este método también evalúa la vulnerabilidad del acuífero cuando la contaminación proviene de la superficie.

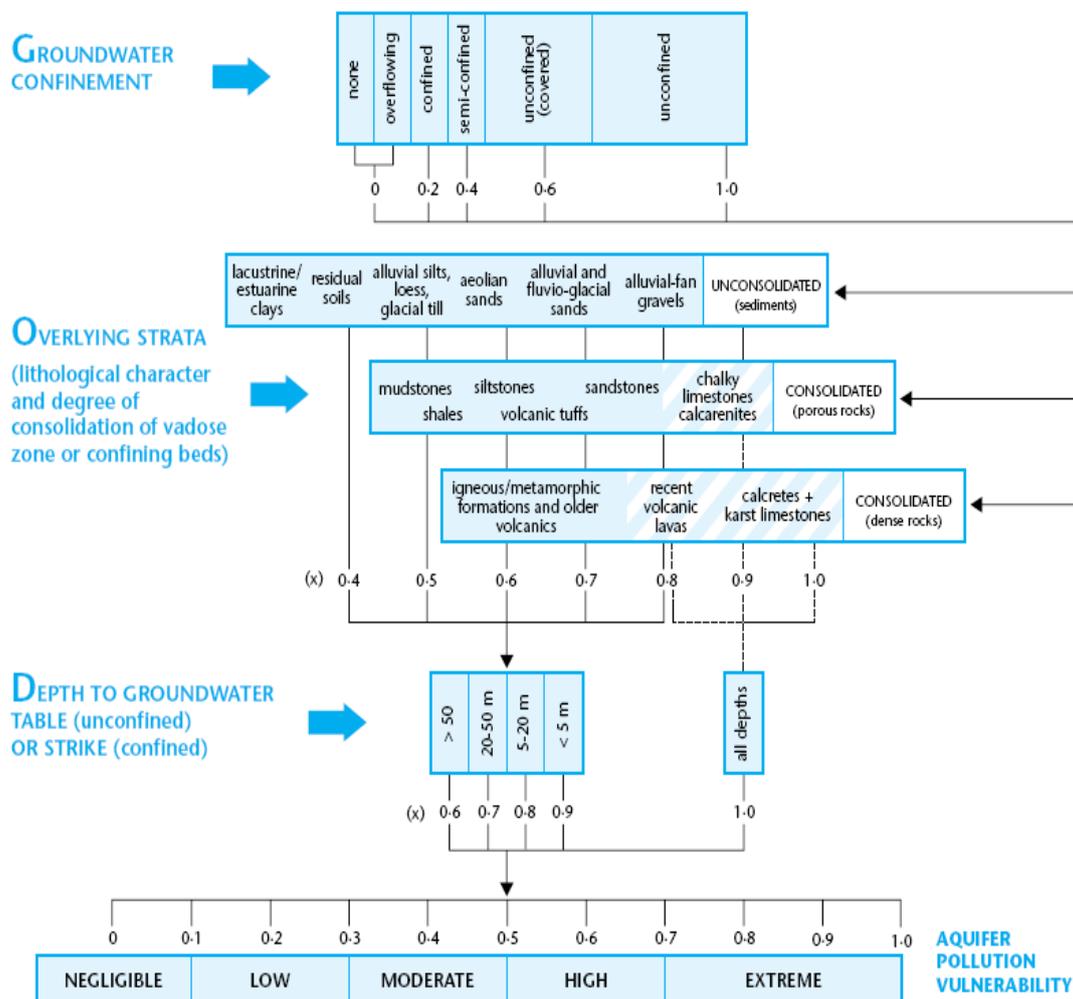


Figura 6.5: Método GOD, valores que toma cada parámetro. Su multiplicación permite obtener el valor final de la vulnerabilidad.

7. Bibliografía

- CASTANY, G. 1974. "Prospección y explotación de las aguas subterráneas". Omega: 1-738. Barcelona.
- CIVITA, M. CHIAPPONE, A. FALCO, M. e P. JARRE. 1990. "Preparazione della carta di vulnerabilità per la rilocalizzazione di un impianto pozzi dell' Aquedotto di Torino". Proc. 1st. Conv. Naz. "Protezione e Gestione delle Acque Sotterranee: Metodologie, Tecnologie e Obiettivi. Vol. 2: 461-462. Marano sul Parnaro.
- CUSTODIO, E. y R. LLAMAS 1976. "Hidrología subterránea". Omega: 1-2359. Barcelona.
- CUSTODIO, E. 1995. "Consideraciones sobre el concepto de vulnerabilidad de los acuíferos a la polución". II Seminario Hispano – Argentino sobre Temas Actuales de Hidrología Subterránea. Serie Correlación Geológica # 11: 99-122.

FACULTAD DE INGENIERÍA UNCUYO	AGUAS SUBTERRÁNEAS	
4º AÑO INGENIERÍA EN PETRÓLEOS	UNIDAD 4: Hidroquímica	Hoja Nº 32 de 32 hojas

San Miguel de Tucumán.

DAVIS, S. y R. de WIEST 1971. "Hidrogeología". Ariel: 1-563. Barcelona.84

FOSTER, S. y R. HIRATA 1991. "Determinación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas. Una metodología basada en datos existentes". CEPIS: 1-81. Lima.

MARGAT, J. 1968. "Vulnérabilité des nappes d'eau souterraines à la pollution. Bases de la cartographie". BRGM # 68. SLG 198 HYD. Orléans.

SCHMIDT, R. 1987. "Groundwater contamination susceptibility in Wisconsin". Wis.Dpt. of Nat. Res. Groundw. Manag. Plan Rep. # 5. WR 177-87: 1-27. Madison.

SOTORNÍKOVÁ, R. & VRBA J. 1987. "Some remarks on the concept of vulnerability maps. In Vulnerability of soil and

groundwater to pollutants". (W. van Duijvenbooden and H.G. van Waegeningh, eds.),

TNO Committee on Hydrogeological Research, The Hague, Proceedings and

Information Nº 38, p. 471-476.85

TRIPET, J. P. DOERFLIGER, N. & F. ZWAHLEN 1997. "Vulnerability mapping in karst areas and its uses in Switzerland". Hydrogéologie 3:15-57.

ZAPOROZEC A. 1985. "Groundwater protection principles and alternatives for Rock County". Wis. Geol. And Nat. Hist. Survey. Sp. Rp. # 8: 1-73. Madison