

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PAMPA

Secretaría de Investigación y Postgrado
Maestría en Cs. Hídricas

Tesis de Maestría en Ciencias Hídricas

**Modelo Hidroquímico del Acuífero Meseta Espinosa
- Cañadon Quintar, Caleta Olivia Santa Cruz-
Argentina**

Autor Ing. Osvaldo Guillermo Baumann

Director
Dr. Daniel Martinez

Co. Director
Dr. Hector Massone

INDICE

CAPITULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

1.2 Ubicación geográfica

1.3 Proceso de investigación

1.4 Hipótesis

1.5 Objetivos

1.5.1 Generales

1.5.2 Específicos

CAPITULO 2

2.1 CARACTERIZACIÓN HIDROGEOLÓGICA

2.2 Geología

2.3 Correlación geoeléctrica

2.3.1 Descripción de los SEV

CAPITULO 3

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.1 Análisis estadístico de iones mayores

3.2 Modelo estadístico

3.2.1 Supuestos del modelo

3.3 Tipo de estudio y estrategia aplicada

3.4 Etapas del estudio estadístico

3.4.1 Selección de análisis físico químico

3.4.2 Selección de grupos

3.4.3 Etiquetas

CAPITULO 4

4.1 RESULTADOS ESTADÍSTICOS

4.1.1 Análisis exploratorio para la definición de grupos

4.1.2 Estadísticos descriptivos

4.1.3 Diagramas de caja

4.2 Discusión Preliminar

4.2.1 Medidas de forma

4.2.2 Diagramas de Caja

4.2.3 Medidas de tendencia central

4.3 Análisis supuestos del modelo

4.3.1 Normalidad de los datos

4.3.2 Homogeneidad de la varianza

4.4 Conclusiones preliminares

4.4.1 Análisis confirmatorio

4.4.2 Resultados método no paramétrico

4.5 Esquema implementado para la separación de grupos

4.6 Hidroquímica general

4.6.1 Clasificación hidroquímica de las aguas

4.6.2 Índice de saturación

4.6.3 Diagramas de piper

4.7 Modelo hidroquímico

4.7.1 Disolución del cemento carbonático

4.7.2 Dedolomitización

4.7.3 Alcalinidad

4.7.4 Anhídrido carbónico

4.8 Análisis hidroquímicos mediante gráficos

4.8.1 Mapas de isolíneas de aniones y cationes

4.8.2 Índices de saturación

4.8.3 Relación Mg/Ca

- 4.8.4 **Isolínea de presión parcial de anhídrido carbónico**
- 4.8.5 **Isolínea de pH**
- 4.8.6 **Perfiles hidroquímicos**
- 4.8.7 **Gráficos sulfatos vs IS**
- 4.8.8 **Transecta de relaciones MEIII-CQ**
- 4.8.9 **Transecta de pCO₂ MEIII-CQ**
- 4.8.10 **Gráfico sodio vs cloruro**
- 4.8.11 **Gráficos y Análisis anual de MEIII**
- 4.9 Infiltración vertical y cemento del rodado patagónico**
- 4.10 Esquema de la modelización**
- 4.11 Ajuste entre lo observado y modelizado en un sistema abierto y cerrado**
- 4.12 Comprobación de diferencias estadísticas**
 - 4.12.1 **Hipótesis planteadas**
 - 4.12.2 **Resultados del test**
 - 4.12.3 **Resumen de resultados**
- 4.13 Síntesis de los resultados**

CAPITULO 5

5.1 CONCLUSIONES

- Bibliografía
- Anexo

1.1 INTRODUCCIÓN

Existen diversos trabajos (como los citados en esta tesis) donde se describe la hidroquímica del acuífero explotado en la actualidad por la ciudad de Caleta Olivia aunque ninguno en el que se relaciona además de la interacción roca-agua, el efecto del cemento del rodado patagónico, las variaciones en los índices de saturación a lo largo del área estudiada (vinculada a las variaciones estacionales) y la aplicación de la ecuación de Brook et al (1983) para la determinación de la presión parcial de anhídrido carbónico en el suelo que podría determinar las concentraciones efectivas de los iones bajo estudio.

Esta mirada complementaria a los trabajos desarrollados por instituciones como el Consejo Federal de Inversiones (CFI) probablemente sea el mayor aporte a las distintas interpretaciones hidroquímicas que se realizan de la zona.

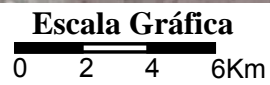
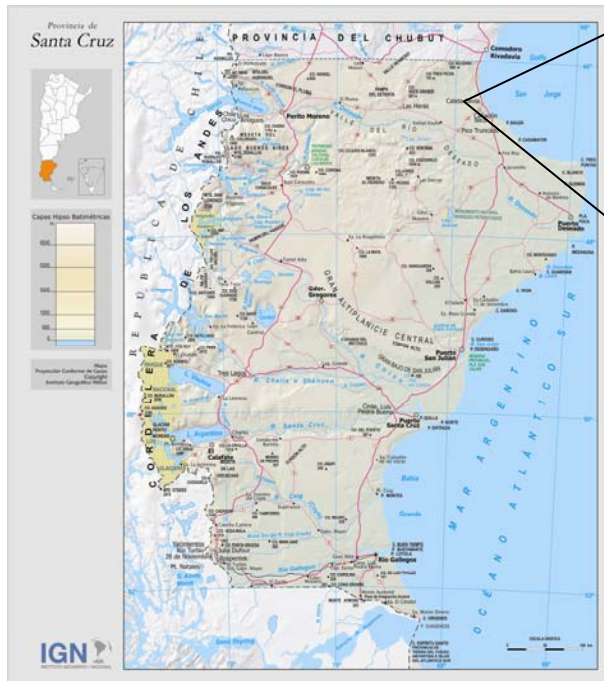
Toda el área meridional del país está siendo objeto de investigación, en algunas áreas por motivos vinculados al impacto de la explotación petrolera, minera y actividades turísticas. De aquí surge la necesidad de complementar lo estudiado en lo referente al agua subterránea y sumar un conocimiento más que permita ampliar la comprensión de los modelos hidroquímicos propuestos para las áreas afectadas por las distintas explotaciones.

La acumulación de datos físico químicos, por parte del ente estatal provincial y los avances en computación, posibilitan que los análisis físicos químicos realizados por este ente, sean procesados de forma relativamente rápida y de manera económica. El resultado final de este proceso es que los iones y relaciones químicas investigadas, podrían mostrar patrones de comportamiento de algunos iones que sólo pueden ser descubiertos después de tratar una serie de muchos años; estos patrones pueden aportar con una mejor comprensión de la dinámica del acuífero y servir además como una herramienta en la toma de decisiones tanto en la construcción de futuras obras como en la selección de materiales de las nuevas perforaciones.

El presente estudio toma como base las publicaciones del Consejo Federal de Inversiones (CFI) respecto a la hidrogeología de esta área de la Provincia de Santa Cruz. Esta institución en conjunto con la empresa provincial de Servicios Públicos Sociedad del Estado (S.P.S.E) ejecutaron trabajos destinados a determinar y cuantificar la disponibilidad de agua para consumo humano y eventualmente industrial, destinada a las localidades de Las Heras, Pico Truncado, Caleta Olivia y Puerto Deseado situadas en el extremo noreste de la provincia, durante los años 1985 / 1986. Estos estudios serán considerados la base del modelo conceptual geológico debido al nivel de detalle con el que fueron desarrollados.

El agua subterránea es un recurso importante en la zona por lo que se hace imprescindible contar con información de base con el objetivo de conocer con el mayor detalle posible lo concerniente a la hidrodinámica, extensión del acuífero, parámetros hidráulicos e hidroquímica; cualquier avance en la comprensión del comportamiento y profundización en los temas mencionados permitirán discernir sobre las mejores prácticas de manejo de las baterías de captación de agua potable emplazadas en Cañadón Quintar (CQ), Meseta Espinosa I (MEI), II (MEII) y III (MEIII) de la ciudad de Caleta Olivia, Provincia de Santa Cruz.

1.2 Ubicación Geográfica



Extraído de <http://www.ign.gov.ar/node/105>
figura 1 Ubicación geográfica, se muestra la localización de las baterías meseta espinosa I,II,III y cañadón quintar

1.3 Proceso de investigación

En el abordaje a un problema donde se plantea aplicar la metodología científica, se hace necesario primero reconocer cual es el problema que se pretende describir y eventualmente resolver; un paso seguro es la búsqueda de bibliografía existente de la problemática y quizás el más importante, es el proceso investigativo a emplear, que dependiendo del análisis y el conocimiento del problema, se adoptará.

Existen cuatro tipologías de estudios a la hora de abordar un problema científico que pueden clasificarse del siguiente modo (Distel 2006):

1. Exploratorios.
2. Descriptivos.
3. Correlacionales.
4. Explicativos.

Las investigaciones exploratorias anteceden a las otras tres; en pocas ocasiones son un fin en si mismo y su principal fortaleza es que permiten identificar tendencias y relaciones potenciales entre variables que luego establecerán el tono de investigaciones más rigurosas (Distel 2006).

La tesis está enmarcada en un tipo de *estudio exploratorio*, principalmente por el tipo de dato utilizado (análisis proveniente de una rutina con un objetivo distinto a los del trabajo presentado aquí) y por el desconocimiento que existe en la zona sobre los procesos analizados; aunque se puede decir que está matizada con el resto de las metodologías, así lo *descriptivo* se puede apreciar en los análisis físico químicos utilizados, el componente *correlacional* se observa por ejemplo en la relación existente entre las concentraciones de los iones bajo estudio y la estaciones del año mientras que lo *explicativo* surge del análisis de la información rescatada de las etapas anteriores, que indicaría en principio un proceso de calcitización.

De acuerdo con esto, la meta principal seguramente está centrada en mostrar las relaciones existentes, patrones de comportamiento y abrir una puerta hacia investigaciones más rigurosas en la temática.

1.4 Hipótesis

La ubicación espacial respecto del sentido del escurrimiento subterráneo, la interacción agua – roca y la influencia del cemento del rodado patagónico, son los factores que controlan la diferente composición iónica del agua apta para consumo humano proveniente de las Baterías Meseta Espinosa y Cañadón Quintar.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Contribuir al conocimiento hidrogeológico de Caleta Olivia y generar una base de información hidroquímica que contribuya al ordenamiento territorial en general y a la predicción de impactos provocados por la actividad antrópica en particular.

1.5.2 Objetivos específicos

1. Realizar un análisis estadístico exploratorio y confirmatorio de iones mayores y rescatar patrones de comportamiento respecto a estos y los índices derivados de ellos
2. Realizar una caracterización hidroquímica de las áreas de captación de agua para consumo humano en la localidad de Caleta Olivia conocidas como. Cañadón Quintar y Meseta Espinosa utilizando la información del período 1998-2002.
3. Elaborar un modelo conceptual de evolución hidroquímica que sirva para describir el escurrimiento subterráneo y caracterizar las principales reacciones químicas que tienen lugar en el área.
4. Utilizar y procesar mediante software libres y comerciales la información generada por una institución pública y aprovecharla como una herramienta de predicción y manejo.

2.1 CARACTERIZACIÓN HIDROGEOLÓGICA

Toda el área bajo estudio desde Meseta Espinosa III (MEIII) hasta Cañadón Quintar (CQ) (IMG 1 ver anexo) explotan las mismas formaciones acuíferas; estas áreas reciben aportes autóctonos y alóctonos de agua. En la batería ubicada en la zona de Cañadón Quintar desaparece el rodado patagónico con una diferencia de cota entre esta batería y la meseta de 108.5m (CFI 1986; CFI 1991):

Aquí el acuífero semiconfinado adquiere condición de libre, con una desaparición de la arcilla en la parte distal del cañadon perdiéndose las condiciones de confinamiento (CFI 1986; CFI 1987; CFI 1991; CFI 1992)

Por el nivel de detalle en la descripción, considerando que no es posible incorporar un nuevo conocimiento de la zona y que todas las baterías de agua para consumo humano explotadas están circunscriptas dentro del área prospectada por el CFI, se aprovecha la información aportada por esta institución la que es descripta como sigue.

“A partir de los resultados de la prospección geohidrológica que abarcó aproximadamente un área general de estudio de 2000 Km², con mayor detalle en 900 Km² (IMG 2 ver anexo) se seleccionó el área de explotación para la instalación del sistema de captación.

Los criterios utilizados surgieron de la exploración geoelectrica, de la ejecución de las perforaciones de reconocimiento litológico, del control químico sistemático y de las pruebas de bombeo.

Así pudo establecerse con certeza la uniformidad de las condiciones geohidrológicas para la zona comprendida entre el límite de Meseta Espinosa con el Gran Bajo Oriental por el norte y los cañadones situados al este, extendiéndose con seguridad hacia el sur hasta las proximidades de El Cordón y hacia el oeste hasta la estancia Jeich y la planta El Huemul....”

2.2 Geología

Unidad Meseta Espinosa

A continuación se transcribe la descripción geohidrológica realizada por el (CFI, 1991) *“La unidad Meseta Espinosa corresponde a los niveles terrazados, denominados localmente pampas o mesetas, situados al norte del río Deseado, que desde un punto de dispersión al oeste llamado La Angostura se abren con pendiente general hacia el este hasta la naciente de los cañadones que los disectan. Por el norte estas terrazas limitan con el gran bajo oriental, también vinculado por numerosos cañadones de orientación general noreste.*

Esta unidad está comprendida según Lesta et al (1980) en la unidad geológica designada como ‘Chubut Extrandino’ que incluye la porción centro sur de Chubut y la zona norte de la provincia de Santa Cruz, en este caso en coincidencia con la subregión “Flanco sur” de la cuenca del golfo San Jorge (IMG 2 ver anexo).

Esquema estratigráfico

....Sobre este perfil se apoya la secuencia de interés para el esquema geohidrológico de la unidad , que comienza con las sedimentitas de carácter continental depositadas durante el Paleoceno superior y Eoceno, incluidas con las Formaciones Río Chico y Sarmiento. La primera, que conforma el “basamento hidrogeológico” del sistema analizado...

El techo de la Formación Río Chico con la base de la formación Sarmiento inclina suavemente hacia el este, mientras que en sentido norte sur asciende rápidamente

desde Meseta Espinosa hacia el subálveo del río Deseado donde afloran ambas unidades.

La Formación Sarmiento... con un espesor en profundidad de esta formación es de 30-40 metros con un paulatino acuñamiento hacia el río Deseado, donde aflora en el valle moderno....

La secuencia continúa con la Formación Patagonia que presenta arenas intercaladas con restos de moluscos bivalvos en la sección superior, mientras que en profundidad la fracción pelítica se dispone como matriz hasta terminar incluso como una arcilla arenosa.... El espesor de la formación comprobado por las perforaciones realizadas alcanza su mayor expresión en la zona norte del área con aproximadamente 150 metros, acuñándose paulatinamente hacia el sur con 130 metros en la zona Astra, 60 metros en el Cordón y menos de 10 metros en Pico Truncado.

De acuerdo a esto es que sobre la Formación Patagonia se ubican los Rodados Patagónicos del Cuaternario, que cubren con notable continuidad los niveles terrazados conformando un depósito de gravas de diverso tamaño, redondeadas a subredondeadas con sábulos y arenas, escasa matriz limo arcillosa, en general sueltos salvo en la sección superior (y saltuariamente) donde presenta cemento carbonático. El espesor es variable por lo general entre 8 y 10 metros, aumentando ligeramente cuando cubre paleocauces labrados sobre la superficie de erosión del patagoniano (tabla 1).

Esquema Hidrogeológico

En cuanto al esquema Hidrogeológico general se plantea la conformación de la zona de interés comenzando con el "Basamento hidrogeológico" correspondiente a la Formación Río Chico, compuestas por arcillas plásticas. Sobre este se apoya el "Sistema acuitado acuicludo" de la Formación Sarmiento y de la base de la Formación Patagonia, así designado debido a su comportamiento diferencial según las variaciones litológicas laterales observadas que van desde tobas y cineritas arcillosas a arcillas plásticas para la primera y de arcillas plásticas a arcillas arenosas para el patagoniano (tabla 1).

En el resto de la Formación Patagonia se han determinado dos niveles acuíferos, uno confinado y el superior de condición semiconfinada. En ambos casos se trata de arenas finas a muy finas con pelitas subordinadas, en casos como lentes arcillosos y arcillo limosos de escasa extensión. Sólo el límite entre ambas unidades presenta continuidad zonal y consiste en un horizonte arcilloso, muy plástico de 8 a 10 metros de espesor, que se acuña hasta desaparecer en el área del Cordón (figuras 2 y 3). Finalmente el paquete de gravas arenosas correspondientes a los rodados patagónicos dan lugar al acuífero freático; una síntesis se puede apreciar en la tabla 1.

TABLA 1 Bosquejo Hidroestratigráfico

MODELO GEOELECTRICO	LITOLOGÍA	HIDROESTRATIGRAFÍA	GEOLOGÍA			
			Unidad	Edad		
200 – 1000	Gravas Arenosas	Acuífero Freático	Depósitos Terrazados	Cuaternario		
4 - 150	Arenas limosas con lentes arcillosos	Acuífero Semiconfinado	Formación Patagónica	Oligoceno Mioceno		T e r c i a r i o
20 - 60	Arenas limo-arcillosas	Acuífero Confinado				
2 - 15	Arcillas cineríticas	Sistema Acuitado - Acuicludo	Formación Sarmiento	Eoceno Oligoceno		
0.5 - 8	Arcillas plásticas	Basamento Hidrogeológico	Formación Río Chico	Paleoceno		

Tabla 1 Esquema estratigráfico y su correspondencia con unidades hidrogeológicas y el modelo geoelectrico (Extraído CFI).

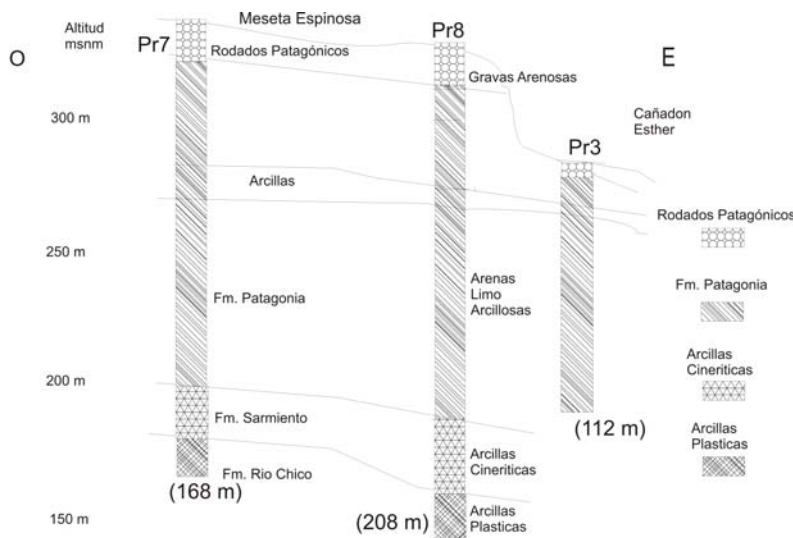


figura 2 Perfil Oeste-Este Meseta Espinosa, sobre la base de la información obtenida por perforaciones el CFI realiza transectas que permiten observar las relaciones de continuidad de las unidades geológicas (Extraído CFI).

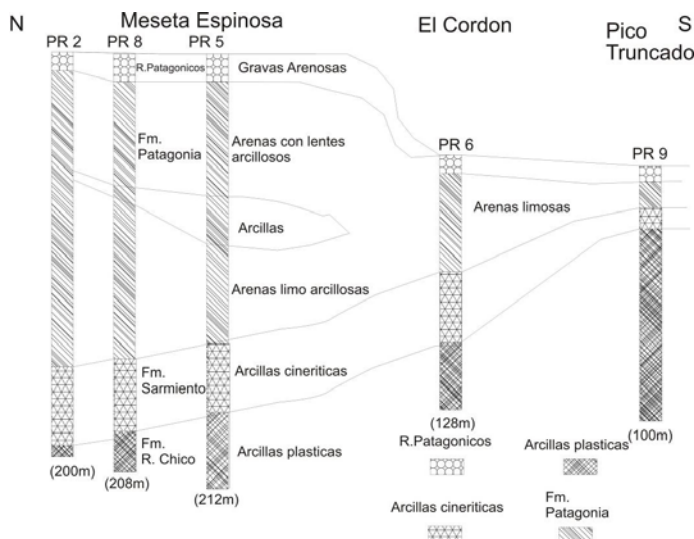


figura 3 Perfil Norte-Sur, Meseta Espinosa, sobre la base de la información obtenida por perforaciones el CFI realiza transectas que permiten observar las relaciones de continuidad de las unidades geológicas (Extraído CFI).

Para las dos primeras unidades la recarga es principalmente autóctona directa, con retención temporal en los rodados patagónicos lo que determina una profundidad en los niveles de 30 metros en el semiconfinado y 5 metros como máximo en el freático, en este caso con el agotamiento total en las épocas de déficit.

Para el acuífero confinado además de la infiltración vertical, el aporte es alóctono producido en los afloramientos arenosos del patagoniano del oeste (Pampa del setenta) determinando una dirección de escurrimiento subterráneo hacia el sud sudeste. Los niveles piezométricos en esta unidad se sitúan entre los 65 y 70 metros de profundidad.

En cuanto a las características hidráulicas del sistema, los ensayos de permeabilidad permite generalizar que para el acuífero freático valores de 50 m/día hasta 1m/día según las proporciones de cemento carbonático contenido en los

rodados. Los niveles arenosos de la sección semiconfinada indican 2×10^{-2} m/día, mientras que el acuífero confinado presenta una permeabilidad variable entre 0,5 y 5 m/día.

Para Meseta espinosa la elaboración de los ensayos de bombeo y pruebas de recuperación permite generalizar para el acuífero confinado una transmisibilidad de 25 m²/día y un coeficiente de almacenamiento de 4×10^{-4} . En el caso de la sección semiconfinada los valores obtenidos son de 70 a 115 m²/día y desde 3×10^{-3} hasta 4×10^{-4} . Los caudales característicos medidos fueron 0.5 y 1 m³/h por metro de depresión respectivamente (CFI 1986; CFI 1987; CFI 1991; CFI 1992).

Antecedentes de génesis Fm. Patagonia

Se presta especial atención a esta formación dado que en esta se desarrolla todo el acuífero confinado.

“...Una nueva transgresión marina se produce en el oligoceno, depositando sedimentos fundamentalmente arcillosos y arenosos que compone la Formación Patagonia. Esta, en los niveles más altos, tiene predominancia de las fracciones más gruesa, con intercalaciones de arcillas para, transicionalmente, pasar a predominar la fracción pelítica...” (CFI 1986; CFI 1987; CFI 1991)

“...Fm. Patagonia (Mioceno inferior): Esta formación de origen marino es la segunda ingresión que tuvo la cuenca del Golfo San Jorge. Son arenas intercaladas con lentes arcillosos en la sección superior, de color verde grisáceo. La sección inferior presenta facies finas de limonitas (maciza o laminada en la base) con lentes de arenas finas con ondulitas. Es común la presencia de venillas de yeso rellenando diaclasas de bancos arcillosos. Su posición estructural es subhorizontal con una suave inclinación hacia el SE. (Hidroar 2008)

Cañadón Quintar

Según Consejo Federal de Inversiones existen escasos antecedentes sobre aspectos hidrogeológicos de la zona, mencionándose a un informe de Alberto Ekonen; aunque las recomendaciones que este realiza respecto a la colocación de filtros, profundidades finales, no es compartida por la institución (CFI 1992).

Debido al desconocimiento que existe respecto a la construcción de los pozos se realiza un conteo de cuplas de las perforaciones, el trabajo es realizado por las empresas Dresser, Geowell, Minar y Tapko (CFI 1992)

Utilizando esta metodología se diferencié la cañería de prolongación y de filtros.

Con esta información se construyeron los perfiles de entubamiento y se realizó un croquis de cada uno.

“...Se extrapolaron los datos hidroestratigráficos con la definición de las formaciones Patagonia, Sarmiento y Río Chico (Figura 4).

Con excepción del pozo N° 11 la profundidad total de las perforaciones alcanza las formaciones pelíticas correspondiente al sistema acuitardo - acuícludo y el basamento hidrogeológico y en algunos casos la cañería filtro está enfrentada en su totalidad con estos niveles.” (CFI 1992)

El párrafo pone de manifiesto dos cosas: por un lado, como resultado de la extrapolación de datos, la formación que cruzarían las distintas perforaciones (figura 4) por otro lado, derivado de inferencias y conteo de cuplas, la aparente mala ubicación de los filtros en algunos pozos de esta batería.

Al desaparecer el rodado patagónico el acuífero que en la meseta es confinado en esta

batería adopta la condición de libre (foto 1)



foto 1 : Freático expuesto en CQ

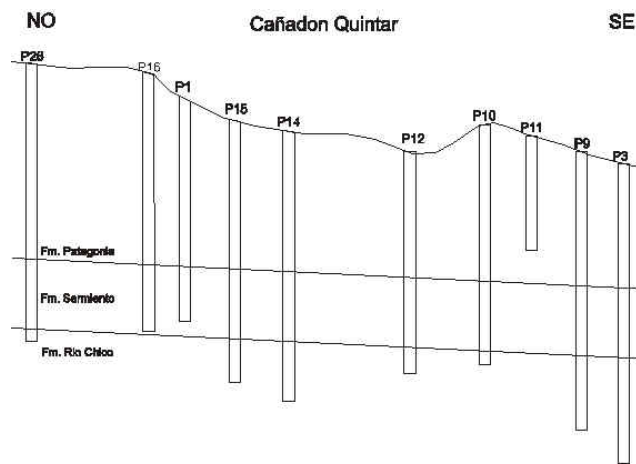


figura 4 : Se observa la extrapolación de las formaciones en Cañadon Quintar realizadas por el CFI (Extraído de CFI).

Batería Meseta Espinosa III

Esta batería se comenzó a construir posteriormente al estudio del (CFI 1985-1986), sin embargo la misma se ubica en el área descrita por el Consejo Federal de Inversiones por lo que se puede inferir que las formaciones en general son idénticas a las de Meseta Espinosa I y II; de forma similar a CQ se realiza una extrapolación de las formaciones.

Meseta Espinosa III es una batería conformada por cuatro captaciones ubicadas al oeste (IMG 1); estas perforaciones no cuentan con planos encontrándose desde este punto de vista en una situación similar a la de CQ.

A pesar de ello los operarios de la empresa proveedora de agua y energía manifiestan, que los mismos, no superan los 110 m de profundidad. Con esta información y por la proximidad a las baterías I y II los pozos estarían captando agua del acuífero confinado de manera similar a las baterías mencionadas.

2.3 Correlación Geoeléctrica

La técnica de los Sondeos Eléctricos Verticales consiste en analizar el comportamiento de los materiales del subsuelo como conductores eléctricos, es decir la capacidad de permitir el flujo de corrientes eléctricas continuas a través de ellos.

Dado que el agua, debido a los sólidos que naturalmente contiene en solución favorece el flujo de la corriente, se infiere que las rocas y sedimentos del subsuelo que tienen resistividad eléctrica menor en relación con los de su entorno, pueden contener agua en sus poros.

En el área donde se emplaza la batería de pozos de extracción de agua para provisión de la localidad de Caleta Olivia, se realizaron 2 Sondeos Eléctricos Verticales (SEV) con el objetivo de obtener información complementaria sobre el acuífero en explotación (Tardivo 2007).

Se realizó un SEV comparativo en el sitio de uno de los pozos en Cañadón Quintar, del que se cuenta con una detallada descripción de la secuencia estratigráfica atravesada por la perforación. El otro SEV se hizo a unos 6 Km. de distancia, en el área de Meseta Espinosa, para verificar si en ambos sitios las características geoeléctricas del subsuelo eran comparables. En términos hidrogeológicos, se deseaba conocer si las formaciones que contienen a los acuíferos se pueden correlacionar en función de su comportamiento eléctrico complementando los trabajos del CFI.

2.3.1 Descripción de los SEV

En el SEV Cañadón Quintar (SEV1) la gráfica muestra, desde la superficie hasta los 5 m. de profundidad, resistividad decreciente; mientras que desde los 5 m. hasta los 140 m., la tendencia de la resistividad es creciente y con picos.

En el SEV Meseta Espinosa, (SEV 2) la gráfica muestra una capa superior, desde la superficie hasta los 10 m. de profundidad aproximadamente, cuya resistividad es relativamente alta y de tendencia creciente. También muestra una capa inferior, desde los 10 m. aproximadamente hasta los 140 m., en que la resistividad es decreciente en relación con la capa superior; en esta capa se manifiestan también las alternancias de valores de resistividad que generan picos (Tardivo 2007).

En el SEV de Cañadón Quintar, el tramo superior, de 1 m. a 5 m., indicaría la ausencia de los característicos rodados patagónicos, como fue observado; mientras que la parte superior del SEV Meseta Espinosa (ME), el tramo de alta resistividad, indicaría claramente la presencia de la mencionada capa de sedimentos (Tardivo 2007).

Las gráficas de ambos SEV presentan alternancia de valores de resistividad que generan picos. Este modo de distribución de las resistividades del subsuelo es característico de formaciones geológicas constituidas por capas estratificadas, donde los estratos están a una cota similar en la meseta y el cañadón (Tardivo 2007).

En la figura 5 se muestra la interpretación geológica hecha a partir de los datos de resistividad eléctrica.

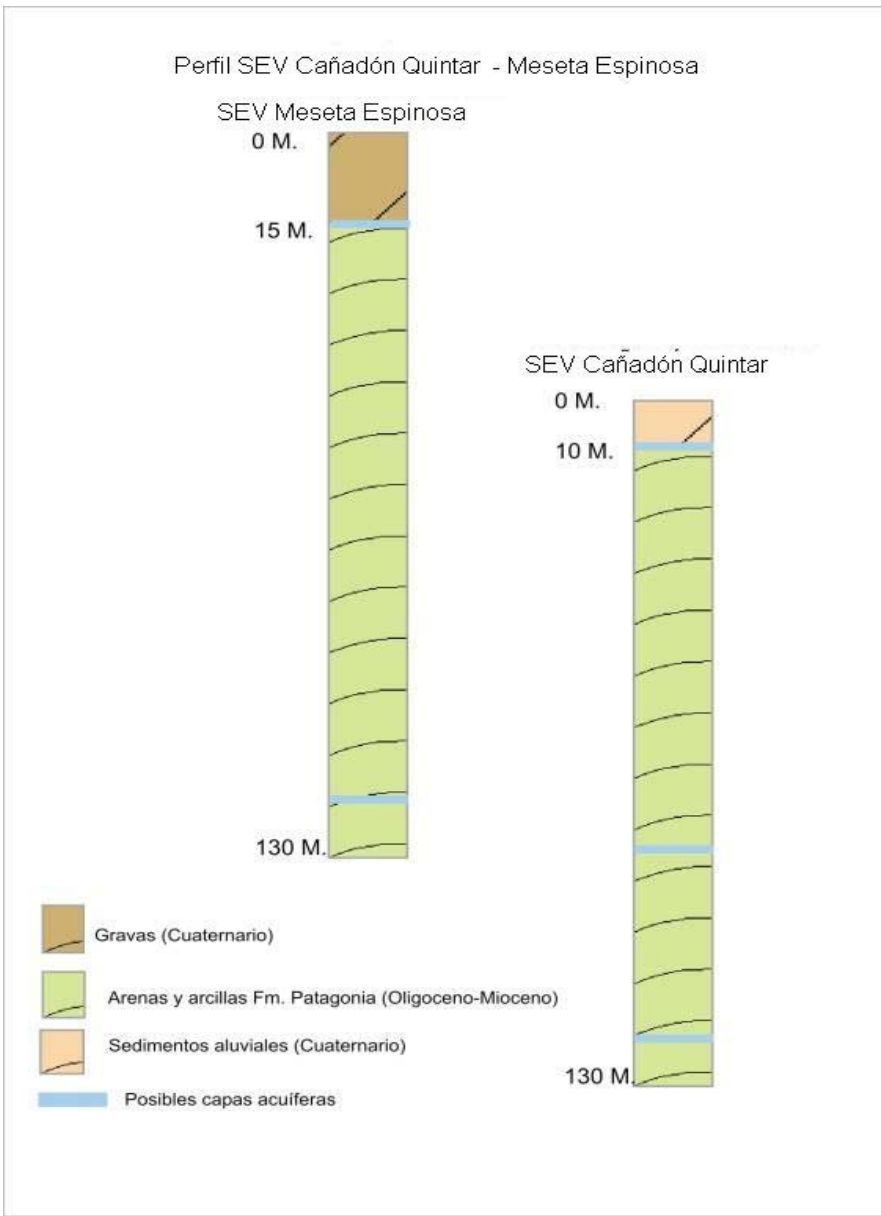


figura 5. Modelo geológico interpretado de los SEV 1 y 2

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

Para el análisis se utilizó una base de datos la misma diseñada en Acces (Shulz et al 1998 inédito), con un total de 1756 análisis químicos realizados entre los años 1998 y 2002 por la empresa Servicios Públicos Sociedad del Estado. Del total de los análisis revisados se utilizan 193, la reducción de los análisis superior al 80 % es el resultado de un proceso de filtrado que consistió en descartar los análisis que estaban incompletos respecto a iones mayores y con errores superiores al 15 %; se realizaron 4 excepciones aceptándose un error máximo de un 18 % en el pozo N°16 de MEII.

Los errores fueron determinados considerando la electroneutralidad de los iones mayores; para el cálculo de este error, se asume que la suma de cargas negativas y positivas están balanceadas.

Todos los análisis físico químicos los realiza la empresa de Servicios Públicos Sociedad del Estado (S.P.S.E) encargada del monitoreo permanente del recurso; esta empresa utiliza para sus determinaciones, los métodos estándar publicados periódicamente por American Public Health Association (APHA), (Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater).

De todos los aniones graficados el bicarbonato no es determinado por esta institución; en vez de ello realizan los análisis de alcalinidad a la heliantina expresada en mg/l de CaCO_3 , se utiliza este parámetro para el cálculo de la concentración de bicarbonatos como se explica más adelante.

Los índices de saturación y presión parcial de anhídrido carbónico es calculada mediante el software libre PHREEQC para windows versión 2.12 (Appelo y Parkhurst, 2007).

Los análisis filtrados son importados por AquaChem (Waterloo Hidrogeologic) versión 4.0 que permite realizar gráficos Stiff, Schoeller y Piper; utilizados como técnicas de estudio y de esta forma analizar errores, evolución, tipo y familia de aguas.

Dado la gran cantidad de valores analizados se recurre a un paquete estadístico SPSS versión 10.0 y 15, para el análisis exploratorio y confirmatorio; para evitar subjetividades en la interpretación de la información resultante y en la agrupación de las baterías. Para ello se determinan medidas de tendencia central y de forma ; la confirmación de diferencias significativas se realiza mediante estadística paramétrica y no paramétrica, los valores que presenta diferencias son confirmadas a un p-valor de 0.05.

Los Sondeos Eléctricos verticales (SEV) se realizaron hasta 140 m. de profundidad con distribución de electrodos según el dispositivo Wenner Simétrico y con toma de datos cada 5 m. de profundidad en el SEV de Cañadón Quintar y cada 10 m. de profundidad en el SEV de Meseta Espinosa. Para la interpretación de los datos eléctricos se empleó el software IPI2 Win de origen ruso, que brinda imágenes 1D de la distribución de resistividades en el subsuelo.

3.1.1 Análisis estadístico de iones mayores

El conocimiento geológico del área nos indica que debería esperarse que cada espacio estudiado, Cañadón Quintar, Meseta Espinosa I, II y III deberá reflejar un quimismo singular; estas características estarían determinadas probablemente por las formaciones geológicas, variables climáticas y presiones parciales de anhídrido carbónico principalmente del suelo.

Está claro que una vez determinado el grado de vinculación existente entre el área bajo estudio y el agua que circula en esta será posible distinguir regiones con

características físico químicas similares que serán o no coincidentes con las 4 baterías existentes actualmente, (Meseta Espinosa III –MEIII; Meseta Espinosa II-MEII; Meseta Espinosa I-MEI y Cañadón Quintar-CQ).

El análisis estadístico por separado ayudaría a discernir si estamos en presencia de una misma zona, desde el punto de vista físico químico y esta información servirá como base para tratamientos posteriores.

Una vez que se ha determinado que el agua de los pozos, separados por baterías actualmente, pertenecen a un mismo grupo desde el punto de vista de iones mayores, será posible trabajar con los estadísticos de cada ión bajo estudio ya que reflejarían lo que sucede en la población.

Este análisis estadístico de variables regionalizadas como el que se pretende realizar, debe considerar la importancia de este enfoque ya que como bien se sabe estas variables tienen un comportamiento estocástico, lo que les otorga su condición de variable aleatoria y por otro lado es de esperarse que refleje las características globales de variación del fenómeno regionalizado (Ramirez y Calvete 1989) debido principalmente a la relativa homogeneidad de la zona bajo estudio.

Esta última observación sirve para enfocar y dirigir como principal tarea el estudio estadístico de iones mayores y otros índices importantes.

El abordaje a este análisis se realizó a dos niveles, el primero exploratorio y un segundo nivel analítico, confirmatorio.

A continuación se describen cada uno de los análisis.

Exploratorio

Se analizaron medidas de tendencia central; media aritmética y mediana. Medidas de forma; asimetría y curtosis.

En lo referente a gráficos se construyeron histogramas, uno para cada área bajo estudio (Cañadón Quintar, Meseta Espinosa I, II y III), mediante el uso de diagramas de caja fue posible explorar el posicionamiento de la mediana y valores outliers.

Confirmatorio

Cuando se analizan valores mediante técnicas estadísticas se debe primero confirmar los supuestos del modelo en el cual se apoya, esto es, la existencia de homoscedasticidad de la varianza y normalidad de los datos (Martín 2006).

Para la comprobación del modelo se utilizaron gráficas y test estadísticos; en lo referente al análisis de normalidad de los datos se utilizó el gráfico Q-Q plot generado por el paquete SPSS v10, la confirmación de la misma se efectuó mediante el test de Kolmogorov – Smirnov.

Este análisis se hace necesario para definir la aplicación de un test paramétrico o no paramétrico en el momento de realizar un análisis de comparación de medias.

3.2 Modelo Estadístico

$$y_{ij} = \mu_i + t_j + e_{ij}$$

μ_i = Media poblacional

t_j = $\mu_i - \mu$ Efecto del tratamiento

e_{ij} = Componente aleatorio

El modelo propuesto asume que el efecto de cada tratamiento (t_j) actúa en forma homogénea en todas las unidades de análisis (Ruiz 1997).

El término aleatorio e_{ij} (error experimental) debe representar toda la variabilidad propia

del material experimental, por lo que se debe evitar introducir errores sistemáticos (Mendenhall. 2002; Martín 2006) .

Si se pierde el control en el análisis, el término aleatorio presentaría además de la variabilidad del material experimental la acción de cualquier otro factor que no pudo ser controlado y en consecuencia no se podrían realizar inferencias válidas.

Por ello es importante establecer los supuestos válidos en el que se basa el modelo construido y analizar, como fue explicado, el cumplimiento de los mismos.

3.2.1 Supuestos del modelo

1. : Los grupos bajo estudio poseen igual varianza
2. : Las variables $t_j; e_j$ no están relacionadas.
3. : El término e_{ij} es una variable aleatoria cuya distribución es normal con media igual a "0" y varianza constante.

De aquí surge la necesidad de comprobar estos supuestos del modelo estadístico. (Ruiz 1997; Mendenhall. 2002; Martín 2006).

3.3 Tipo de estudio y estrategia aplicada

Existen distintas estrategias de investigación respecto a la obtención de datos de la realidad, la elección dependerá de las posibilidades con las que se cuenta; estas estrategias pueden ser descritas en tres categorías, a saber (Castañeda.1995) :

- Experimentos
- Estudios analíticos
- Estudios observacionales

Estas permitirán tener un mayor o menor control de las variables bajo estudio.

En este caso en particular los datos analizados provienen de una rutina periódica de muestreo y análisis, es decir que las determinaciones físico químicas que se realizan por parte del laboratorio de control de calidad de aguas de la empresa mencionada, tienen como objetivo principal controlar y mantener la calidad del agua para consumo humano, por lo tanto la frecuencia con la que se realiza el muestreo y los iones analizados responden a ese objetivo.

De aquí surge que las estrategias utilizadas para el análisis estadístico se ajusten mejor al tipo de "Estudios analíticos y observacionales".

Con esto se pretende indicar que existe un relativo control de las variables exógenas.

Variables analizadas

Es posible reconocer dos grupos de variables por un lado aquellas que son determinadas por el laboratorio mediante técnicas estándar (ver materiales y métodos) y otras que son calculadas mediante PHREEQC.

Se determinaron los iones mayores siguientes: sodio, calcio, magnesio, sulfato, cloruro alcalinidad, conductividad eléctrica, SDT y pH. Además fue calculado, presión parcial de anhídrido carbónico e índices de saturación de calcita, aragonita, dolomita, anhidrita, yeso y bicarbonatos.

3.4 Etapas del estudio estadístico

3.4.1 Selección de análisis físico químico

Los análisis físico químicos utilizados fueron seleccionados luego de un proceso de filtrado que consistió primero en determinar aquellos completos desde el punto de vista de iones mayores, con estos análisis filtrados luego se procedió a un nuevo filtrado quedando sólo seleccionados aquellos con un error en el balance menor al 15 % calculados de la siguiente forma:

$$(C-A)/(C+A)*100 ; \text{ donde } C = \text{cationes, } A = \text{aniones}$$

Como resultado de los filtrados sucesivos se consiguió un total de 193 análisis distribuidos en el espacio entre CQ y ME y en el tiempo durante los años 1998-2002

3.4.2 Selección de grupos

Con el fin de demostrar si los iones mayores de cada batería definidas como “Cañadón Quintar”, “Meseta Espinosa I”, “Meseta Espinosa II” y “Meseta Espinosa III” podían ser agrupados bajo una sola población vinculada al nombre de la batería que le dio origen o sólo se trataba de etiquetas que responden a aspectos administrativos se resolvió realizar un primer análisis aplicando los criterios mencionados en lo concerniente al análisis exploratorio y confirmatorio.

3.4.3 Etiquetas

Los iones mayores de cada una de estas áreas fueron etiquetados bajo un código que representa pozo y batería de origen a modo de ejemplo el pozo con el código siguiente “pozo N°1 CQ” se refiere al pozo N°1 de Cañadón Quintar, así mismo las etiquetas como CQ, ME etc. Se refiere a las baterías Cañadón Quintar y Meseta Espinosa en general.

4.1 RESULTADOS ESTADÍSTICOS

4.1.1 Análisis exploratorio para la definición de grupos

Todos los datos físico químico (iones mayores , conductividad y SDT) de las baterías fueron utilizados para la confección de histogramas y un posterior análisis de cumplimiento de los supuestos del modelo.

La tabla 2 muestra un resumen de los iones estudiados (Sodio, Calcio, Magnesio Cloruros, Bicarbonatos y Sulfatos); las determinaciones de Sólidos disuelto totales (SDT) y Conductividad (COND), con su correspondiente batería, cantidad de datos analizados y valores perdidos (en la misma se observa que no se perdió ningún valor).

En la tabla 3 se puede reconocer las medidas de posición central, medidas de forma curtosis, asimetría, valores máximos y mínimos; esto de cada uno de las variables bajo estudio discriminados por batería.

La tabla 4 es una tabla que contiene los resultados del test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov a un p-valor de 0.05, se puede apreciar además los grados de libertad con los que han sido calculados.

4.1.2 Estadísticos descriptivos

TABLA 2 Resumen del procesamiento de los casos

	Casos		Batería			
			CQ	ME I	ME II	ME III
Total	COND	120	30	34	9	
	SDT	120	30	34	9	
	Na	120	30	34	9	
	Ca	120	30	34	9	
	Mg	120	30	34	9	
	Cl	120	30	34	9	
	HCO3	120	30	34	9	
	SO4	120	30	34	9	
Total	COND	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	
	SDT	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	
	Na	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	
	Ca	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	
	Mg	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	
	Cl	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	
	HCO3	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	
	SO4	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	

TABLA 3 Estadísticos Descriptivos

Batería		COND	TEMP	SDT	Na	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4
CQ	Media	1837.4583 3	20.20833	1190.8991 6	366.08583	28.92625	18.13008	343.10833	161.14167	302.41533
	Mediana	1850.0000 0	20.40000	1189.0000 0	364.12500	29.50000	17.24500	337.00000	158.60000	304.77000
	Desv. típ.	511.97276 9	1.905833	294.21396 0	122.55034 0	6.788000	5.662948	116.45035 7	36.098858	91.714106
	Asimetría	.195	-1.875	-.237	.465	.100	1.059	.335	1.243	-.525
	Curtosis	.353	4.972	-.053	.419	-.184	2.592	-.099	2.363	.639
	Mínimo	660.000	13.600	460.000	108.100	14.430	8.600	102.000	100.040	24.480
	Máximo	3400.000	23.100	1827.000	770.500	49.700	43.650	650.000	302.560	496.560
ME I	Media	1056.1000 0	19.92000	713.33333	201.25833	19.71967	13.92467	170.53333	179.50267	164.44233
	Mediana	1050.0000 0	20.15000	706.00000	201.12500	20.04000	11.74000	164.00000	175.68000	152.42500
	Desv. típ.	145.80131 7	1.535870	72.407531	36.853625	4.465369	5.177430	26.527453	23.091783	67.166331
	Asimetría	.722	-.081	.724	-.314	.373	1.716	.550	.560	1.253
	Curtosis	.523	.475	-.081	-.110	-.429	2.902	-.796	-.429	1.953
	Mínimo	821.000	17.200	613.000	115.000	12.830	7.660	132.000	143.960	66.040
	Máximo	1450.000	23.100	899.000	259.000	30.460	30.690	222.000	231.800	363.320
ME II	Media	1157.7058 8	26.22059	705.70588	228.73676	18.26971	14.69235	179.76471	196.13294	164.74794
	Mediana	1123.0000 0	20.00000	773.00000	221.35000	17.23500	13.47000	193.00000	193.98000	169.63000
	Desv. típ.	253.53793 9	34.783972	134.77962 5	71.322248	4.678361	7.501042	52.928230	36.848160	46.459805
	Asimetría	.322	5.824	-.233	1.000	.381	1.915	-.182	.446	-.274
	Curtosis	-1.094	33.940	-1.680	.784	-.926	3.859	-1.623	.360	-.871
	Mínimo	772.000	17.600	505.000	126.500	11.340	7.180	100.000	122.000	73.910
	Máximo	1600.000	223.000	886.000	414.000	28.860	40.770	254.000	295.240	234.400
ME III	Media	874.77778	20.66667	524.00000	159.56667	14.63667	7.97778	97.33333	245.89778	82.27000
	Mediana	860.00000	20.00000	510.00000	149.50000	14.43000	7.19000	96.00000	236.68000	86.40000
	Desv. típ.	106.12819 8	1.106797	46.885499	28.703266	3.302469	2.192657	12.529964	28.967686	24.960272
	Asimetría	.164	.814	-.340	1.840	1.166	1.672	.498	1.612	-.242
	Curtosis	.062	-1.697	-.784	2.863	1.600	2.939	-.711	2.348	-1.467
	Mínimo	701.000	19.700	444.000	138.000	10.860	6.200	80.000	219.600	48.260
	Máximo	1050.000	22.200	582.000	224.300	21.640	12.950	116.000	309.880	111.920

TABLA 4 Pruebas de normalidad

			Batería			
			CQ	ME I	ME II	ME III
Estadístico	Kolmogorov-Smirnov(a)	COND	.054	.155	.147	.166
		SDT	.060	.119	.218	.173
		Na	.049	.075	.161	.338
		Ca	.075	.129	.124	.152
		Mg	.090	.235	.205	.222
		Cl	.051	.138	.194	.209
		HCO3	.114	.147	.128	.259
		SO4	.093	.161	.073	.136
gl	Kolmogorov-Smirnov(a)	COND	119	30	34	9
		SDT	119	30	34	9
		Na	119	30	34	9
		Ca	119	30	34	9
		Mg	119	30	34	9
		Cl	119	30	34	9
		HCO3	119	30	34	9
		SO4	119	30	34	9
Sig.	Kolmogorov-Smirnov(a)	COND	.200(*)	.065	.061	.200(*)
		SDT	.200(*)	.200(*)	.000	.200(*)
		Na	.200(*)	.200(*)	.026	.004
		Ca	.097	.200(*)	.200(*)	.200(*)
		Mg	.020	.000	.001	.200(*)
		Cl	.200(*)	.150	.002	.200(*)
		HCO3	.001	.098	.175	.083
		SO4	.014	.046	.200(*)	.200(*)

* Este es un límite inferior de la significación verdadera.

a Corrección de la significación de Lilliefors

Tabla 3. La comprobación de la normalidad de los datos, se realiza mediante el test de Kolmogorov-smirnov

4.1.3 Diagramas de caja

Mediante los diagramas de caja (Figura 6) se explora el posicionamiento de la mediana y valores outliers de todos los iones analizados.

Los diagramas de caja son gráficos basados en la mediana, primer y tercer cuartil, los bigotes se extienden hacia valores altos y bajos excluyendo los outliers.

Se observa que el ion magnesio, diagrama d, es el que más dispersión muestra de todos los cationes. El ion sulfato en CQ diagrama g, pone de relieve la mayor concentración outliers de las baterías, nuevamente la mediana del bicarbonato diagrama f, refleja la variación inversa al resto de los iones, con una disminución hacia la descarga. En el resto de los diagramas se observa un mesetamiento de la mediana entre MEI y MEII.

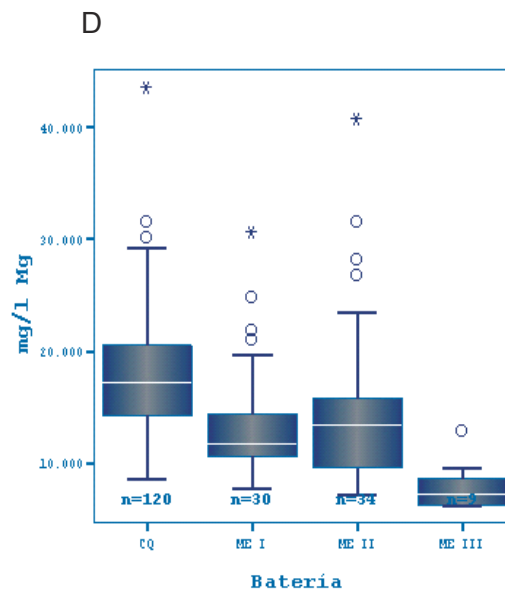
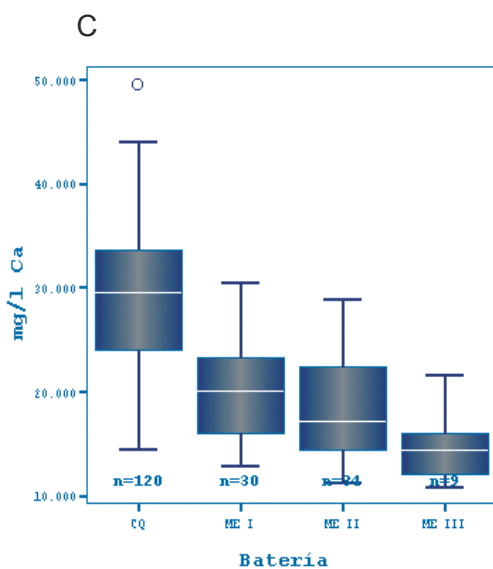
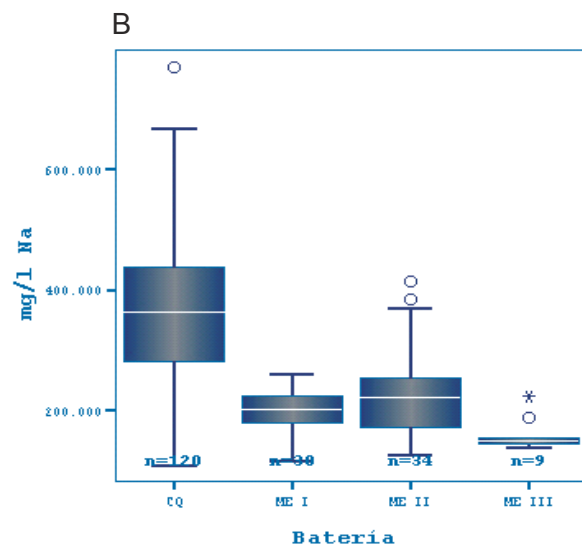
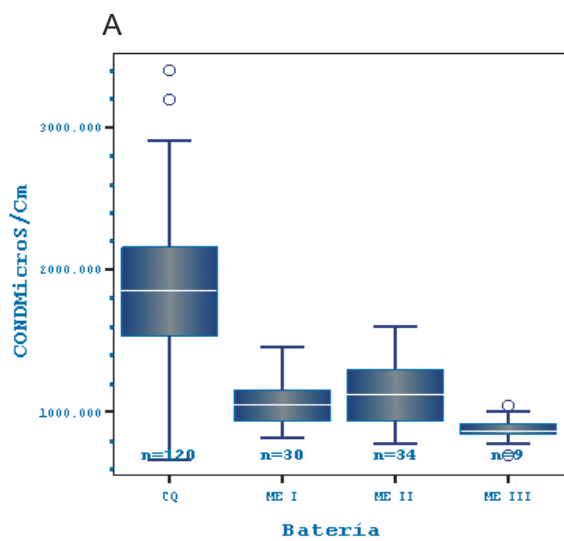


figura 6

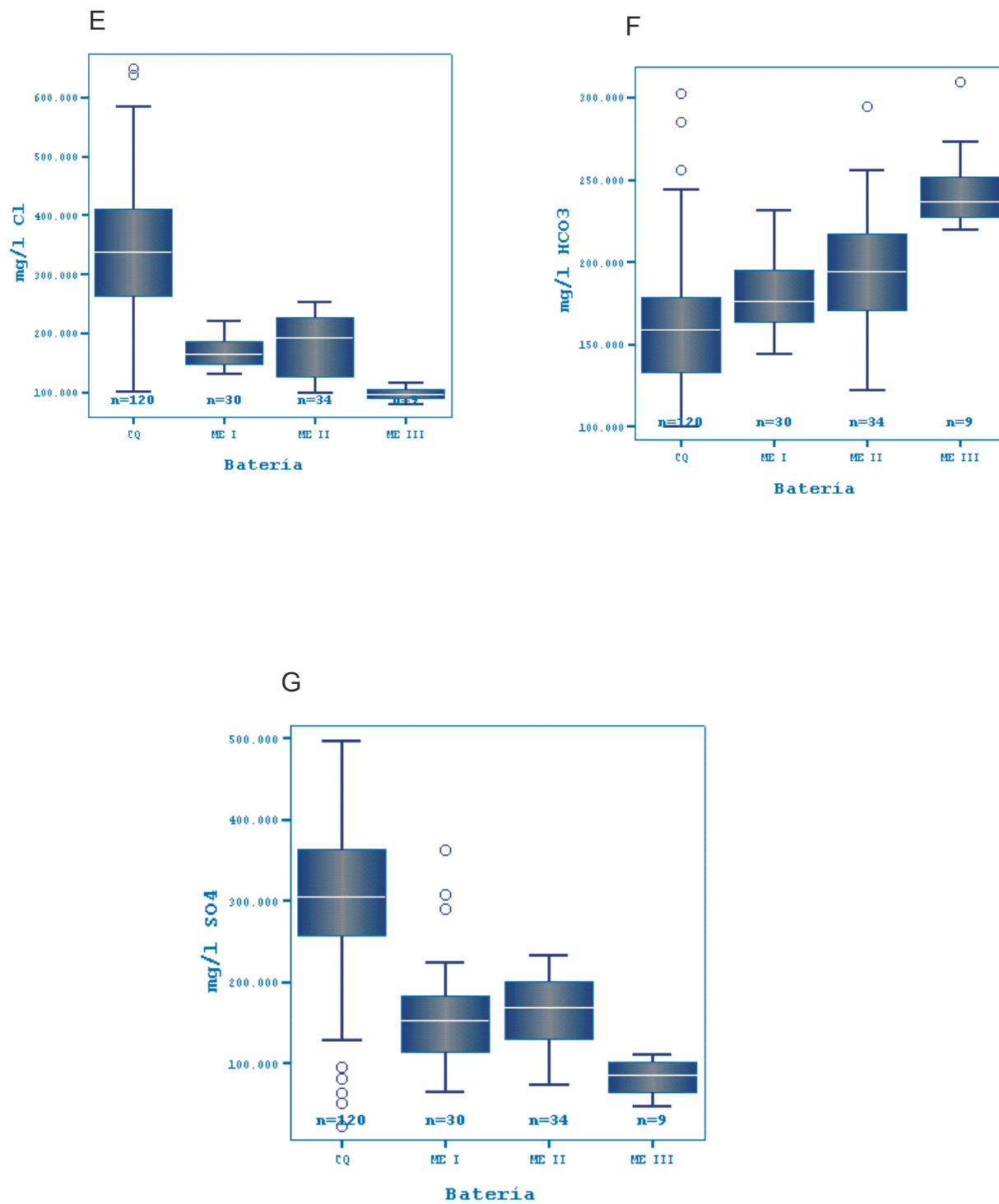


figura 6. Diagrama de caja de las baterías bajo estudio MEIII, MEII, MEI y CQ

4.2 Discusión Preliminar

Todas las figuras presentadas tienen por objetivo aportar información sobre los datos utilizados, luego del análisis, se podrá demostrar si se cumplen los supuestos del modelo y explorar los datos para luego confirmar si existen diferencias entre las medias que se puedan considerar significativas.

Como se mencionó anteriormente, de encontrarse diferencias entre las medias de los iones mayores y conductividad se admitiría el análisis de cada batería por separado como si se trataran de aguas distintas entre sí. Esto abriría la posibilidad de analizar además de los iones, índices de saturación y presiones parciales de anhídrido carbónico como un bloque para finalmente determinar y considerar sus estadísticos.

Poder realizar un procesamiento de los datos que involucre a todos los pozos y a todos los años por batería permitirían que los informes generados cuenten con conclusiones generales que servirían para una primera aproximación al comportamiento desde la hidroquímica de las distintas baterías.

A continuación se inicia el análisis exploratorio de la asimetría y curtosis (Johnson 1990; Toranzos 1982; Martín 2006).

4.2.1 Medidas de Forma

Asimetría

Se adopta el siguiente criterio para el análisis de la simetría ($0 \pm 0,5$), los valores que cumplan la condición serán considerados simétricos.

La tabla 5 muestra un resumen de las medidas de forma, se puede apreciar que aproximadamente el 50,0% de las distribuciones son simétricas, un 46,4% son asimétricas positivas y 3,6% son asimétricas negativas.

Curtosis

Para el análisis de la curtosis se realiza la siguiente consideración: debido a que es difícil encontrar valores que sean igual a cero, caso que se da cuando la curva es mesocurtica, se utiliza el criterio de considerar que cualquier valor ($0 \pm 0,5$ aproximadamente) será considerado como valor típico de una curva mesocurtica. Aproximadamente el 42,9 % de las curvas presentan una forma leptocúrtica; 25,0 % son curvas platicúrticas y el 32,1 % restante curvas mesocúrticas (tabla 5).

4.2.2 Diagramas de caja

Cuando se analizan los diagramas de caja (Figura 6) se aprecia e infieren similares conclusiones a las vertidas en el análisis de la media aritmética de la Figura 7, en este caso, la mediana varía de manera escalonada en una transecta desde MEIII a CQ, con valores en apariencia similares en MEI y MEII; al igual que en la figura 7, nuevamente el ión bicarbonato adopta su mayor concentración en MEIII aquí también es posible observar el sesgo de la distribución en algunas baterías e iones; en estos gráficos se visualiza los valores outliers marcados con un círculo y los valores extremos identificados con un asterisco (Figura 6).

Cuando se compara la mediana de (CQ) con el resto se observa que en todos los casos las concentraciones de iones y valores de conductividad son superiores en esta batería que en el resto, en el único caso en que se rompe esta regla es en el ion bicarbonato.

El análisis exploratorio refleja que aparentemente no existen diferencias, entre MEI y MEII, lo que en apariencia estaría indicando que se trata de una sola batería que responde más a una división administrativa que hidroquímica.

TABLA 5 Medidas de forma

RESUMEN DE LAS MEDIDAS DE FORMA			
		Asimetría	Curtosis
Conductividad	CQ	Simétrica	Mesocúrtica
	MEI	A+	Leptocúrtica
	MEII	Simétrica	Platicúrtica
	MEIII	Simétrica	Mesocúrtica
Sodio	CQ	Simétrica	Mesocúrtica
	MEI	Simétrica	Mesocúrtica
	MEII	A+	Leptocúrtica
	MEIII	A+	Leptocúrtica
Calcio	CQ	Simétrica	Mesocúrtica
	MEI	Simétrica	Mesocúrtica
	MEII	Simétrica	Platicúrtica
	MEIII	A+	Leptocúrtica
Magnesio	CQ	A+	Leptocúrtica
	MEI	A+	Leptocúrtica
	MEII	A+	Leptocúrtica
	MEIII	A+	Leptocúrtica
Cloruro	CQ	Simétrica	Mesocúrtica
	MEI	A+	Platicúrtica
	MEII	Simétrica	Platicúrtica
	MEIII	Simétrica	Platicúrtica
Bicarbonato	CQ	A+	Leptocúrtica
	MEI	A+	Mesocúrtica
	MEII	Simétrica	Mesocúrtica
	MEIII	A+	Leptocúrtica
Sulfato	CQ	A-	Leptocúrtica
	MEI	A+	Leptocúrtica
	MEII	Simétrica	Platicúrtica
	MEIII	Simétrica	Platicúrtica

A+ = Asimetría positiva

A - = Asimetría negativa

Tabla 4. Muestra las variaciones de simetría y curtosis en las distribuciones de las baterías bajo estudio MEIII, MEII, MEI y CQ. De todos iones el calcio y el cloruro son los que presentan mayor cantidad de distribuciones simétricas.

4.2.3 Medidas de tendencia central

La tabla 2 pone en relieve las medidas de tendencia central y posición de cada ion bajo estudio además de los máximos y mínimos.

Utilizando la media aritmética de esta tabla se construye una transecta (Figura 7) desde MEIII a CQ para cada uno de los iones mayores, conductividad y sólidos disueltos totales (SDT).

De la gráfica se desprende que el único ión que exhibe una variación en concentración opuesta al resto de las variables analizadas es el ión bicarbonato

(Figura 7 b) el cual alcanza su máximo valor medio en Meseta Espinosa III con una disminución gradual hacia Cañadón Quintar considerado como el lugar donde descarga el sistema.

Todos los iones, conductividad y sólidos disueltos totales muestran un mesetamiento en MEI y MEII (Figuras 6 y 7), esto podría considerarse a priori como la no existencia de diferencias significativas las que serán confirmadas más adelante mediante el análisis confirmatorio. Se observa además que la media de CQ, de todos los iones y parámetros analizados, es superior al resto de la baterías salvo el caso del ión bicarbonato (Figura 7 b).

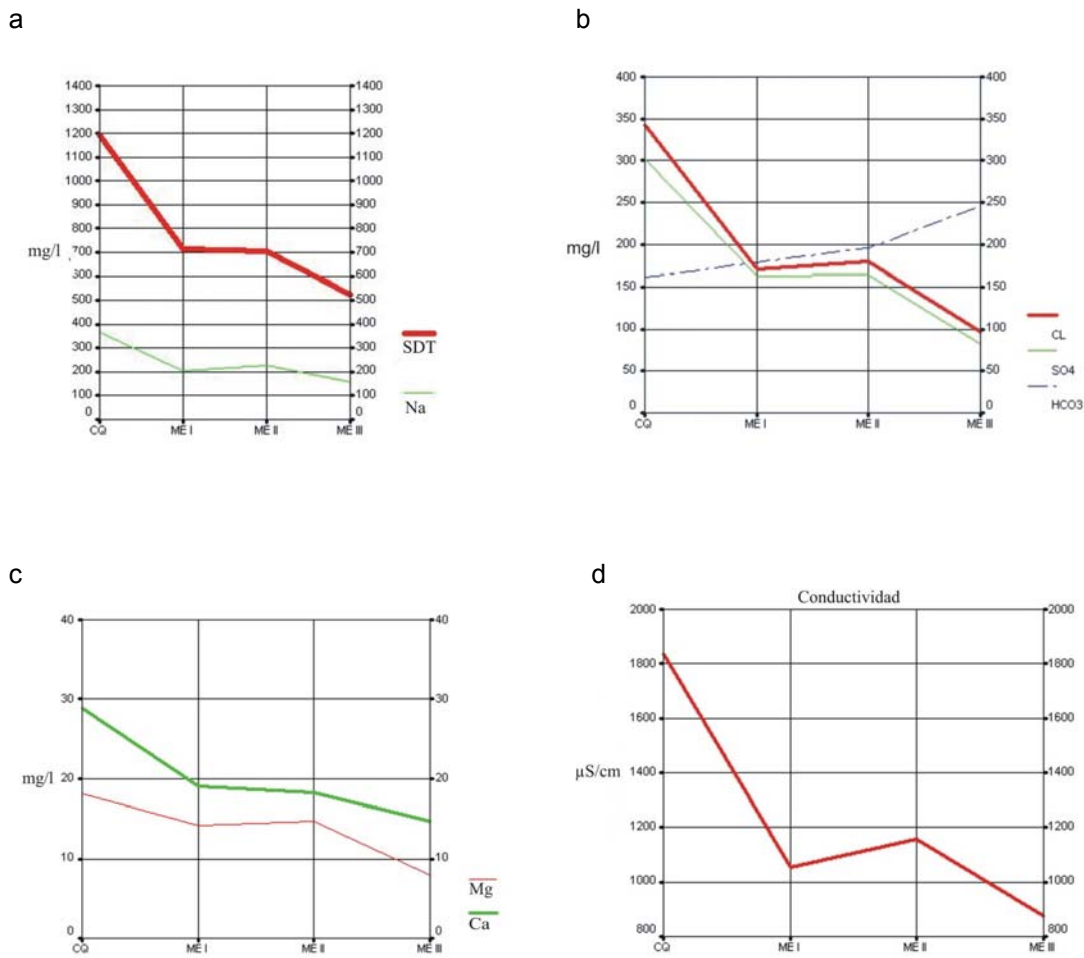


figura 7. Transectas desde MEIII hasta la zona de descarga CQ.

4.3 Análisis Supuestos Del Modelo

4.3.1 Normalidad de los datos

Resumiendo lo observado en la tabla 4 se construye la tabla 6, en esta se puede apreciar que salvo en los casos de conductividad y el catión calcio, donde la hipótesis de normalidad de los datos se cumple a un p-valor de 0.05, en el resto de los iones y baterías se verifican parcialmente estas hipótesis.

TABLA 6 Normalidad de los datos

	NORMALIDAD
Conductividad	Se acepta la hipótesis de normalidad de los datos
Sodio	Se acepta la Ho de normalidad de los datos en CQ y MEI se rechaza en el resto
Calcio	Se acepta la normalidad de los datos en todas las estaciones
Magnesio	Se acepta en MEIII y se rechaza en el resto de las baterías
Cloruro	Se rechaza la Ho en MEII Mientras que en el resto se acepta.
Bicarbonato	Se rechaza en CQ en el resto se acepta
Sulfato	Se acepta en MEII y MEIII se rechaza en CQ y MEI

4.3.2 Homocedasticidad de la varianza

Para la confirmación de este supuesto se utiliza el test de Levene, una prueba de dos colas a un p-valor de 0.05 para la aceptación o rechazo de la hipótesis de igualdad de varianzas.

Los resultados de la tabla 7 se resumen en la tabla 8; en esta se observa la aceptación de la hipótesis nula de igualdad de varianzas cuando se compara CQ y ME.

TABLA 7a CQ-MEI Prueba de muestras independientes

		Prueba de Levene para la igualdad de varianzas	
		F	Sig.
CONDMicroS/Cm	Se han asumido varianzas iguales	24.786	.000
Na	Se han asumido varianzas iguales	23.756	.000
Ca	Se han asumido varianzas iguales	6.944	.009
Mg	Se han asumido varianzas iguales	.458	.500
Cl	Se han asumido varianzas iguales	28.488	.000
HCO3	Se han asumido varianzas iguales	2.997	.086
SO4	Se han asumido varianzas iguales	2.889	.091

TABLA 7b CQ-MEII Prueba de muestras independientes

		Prueba de Levene para la igualdad de varianzas	
		F	Sig.
CONDMicroS /Cm	Se han asumido varianzas iguales	11.351	.001
Na	Se han asumido varianzas iguales	10.534	.001
Ca	Se han asumido varianzas iguales	4.833	.029
Mg	Se han asumido varianzas iguales	1.357	.246
Cl	Se han asumido varianzas iguales	12.530	.001
HCO3	Se han asumido varianzas iguales	.114	.736
SO4	Se han asumido varianzas iguales	7.949	.005

TABLA 7c CQ-MEIII Prueba de muestras independientes

		Prueba de Levene para la igualdad de varianzas	
		F	Sig.
CONDMicro S/Cm	Se han asumido varianzas iguales	9.242	.003
Na	Se han asumido varianzas iguales	8.907	.003
Ca	Se han asumido varianzas iguales	5.715	.018
Mg	Se han asumido varianzas iguales	4.573	.034
Cl	Se han asumido varianzas iguales	11.913	.001
HCO3	Se han asumido varianzas iguales	.399	.529
SO4	Se han asumido varianzas iguales	5.388	.022

TABLA 7d MEI-MEII Prueba de muestras independientes

		Prueba de Levene para la igualdad de varianzas	
		F	Sig.
CONDMicroS /Cm	Se han asumido varianzas iguales	12.379	.001
Na	Se han asumido varianzas iguales	6.042	.017
Ca	Se han asumido varianzas iguales	.517	.475
Mg	Se han asumido varianzas iguales	1.578	.214
Cl	Se han asumido varianzas iguales	34.450	.000
HCO3	Se han asumido varianzas iguales	3.958	.051
SO4	Se han asumido varianzas iguales	1.186	.280

TABLA 7e MEI-MEIII Prueba de muestras independientes

		Prueba de Levene para la igualdad de varianzas	
		F	Sig.
CONDMicroS /Cm	Se han asumido varianzas iguales	.798	.378
Na	Se han asumido varianzas iguales	.786	.381
Ca	Se han asumido varianzas iguales	1.549	.221
Mg	Se han asumido varianzas iguales	3.232	.080
Cl	Se han asumido varianzas iguales	6.339	.016
HCO3	Se han asumido varianzas iguales	.255	.616
SO4	Se han asumido varianzas iguales	3.010	.091

TABLA 7f MEII-MEIII Prueba de muestras independientes

		Prueba de Levene para la igualdad de varianzas	
		F	Sig.
CONDMicroS/ Cm	Se han asumido varianzas iguales	8.389	.006
Na	Se han asumido varianzas iguales	3.570	.066
Ca	Se han asumido varianzas iguales	3.659	.063
Mg	Se han asumido varianzas iguales	3.948	.054
Cl	Se han asumido varianzas iguales	30.491	.000
HCO3	Se han asumido varianzas iguales	.663	.420
SO4	Se han asumido varianzas iguales	3.684	.062

TABLA 8 Homocedasticidad de la varianza

	VARIANZA
CQ-MEI	Se acepta Ho de igualdad de varianzas en los iones Mg, HCO ₃ ,SO ₄
CQ-MEII	Se acepta la Ho de igualdad de varianzas en Mg, y HCO ₃
CQ-MEIII	Se acepta la igualdad de varianzas sólo en el ion HCO ₃
MEI-MEII	Se acepta Ho en Ca, Mg, SO ₄ y HCO ₃
MEI-MEIII	Se acepta en todas salvo el ion cloruro que se rechaza la igualdad de varianzas
MEII-MEIII	Se acepta Ho en los iones Na, Ca, Mg, HCO ₃ y SO ₄

4.4 Conclusiones Preliminares (Análisis Exploratorio)

Del análisis de los diagramas de caja y las transectas, se puede inferir que existen diferencias entre las medias de las baterías analizadas y una variación de concentraciones de todos los iones cuando se comparan los diagramas de caja y la transecta; en esta última además de la variación de concentración queda reflejado un aumento en la concentración de los iones, en dirección oeste-este, con excepción del bicarbonato que aumenta en sentido contrario. (Figura 7 b).

Existe un predominio de curvas simétricas aproximadamente el 50 % con un leve porcentaje menor 46,4 %, aparecen las curvas con asimetría positiva, sólo un 3,6 % presentan una asimetría negativa.

Respecto a la curtosis sólo el 32,1 % son mesocurticas, 42,9 % leptocurticas y 25 % platicurticas.

Finalmente la exploración de la información presentada indicaría que existe una relativa normalidad en los datos, que deberá analizarse y en apariencia no existirían diferencias considerables entre la MEI y MEII en cuanto a los iones mayores, por lo que la diferenciación podría ser sólo de tipo administrativa.

4.4.1 Análisis Confirmatorio

Toda la descripción previa resulta necesaria para decidir si es posible continuar con métodos paramétricos o no paramétricos y además estimar aspectos vinculados a la posible recarga y descarga del sitio bajo estudio.

El cumplimiento de los supuestos del modelo estadístico en algunos casos, permite la utilización adecuada de métodos paramétricos; del análisis del resumen mostrado en las tablas 6 y 8 se puede decir que existen casos donde es posible continuar con un análisis paramétrico debido a que no se viola ninguno de los supuesto en los que se apoya el modelo, aunque también existen otros casos donde sí existe una violación a los supuestos mencionados; por esto y las características propias del estudio, es decir que las variables analizadas provienen de una rutina y la escasa certeza en que no se estarían cometiendo errores considerables por la aplicación de una prueba t (Mendenhall. 2002; Perez. 2003) ; se escoge la aplicación de métodos no paramétricos para el análisis confirmatorio. Estos métodos; conocidos como de libre distribución se desprenden de los supuestos necesarios para un test paramétrico como la “t” de student (Mendenhall. 2002; Perez. 2003).

Para la comparación de medias con la utilización del estadístico se plantean las siguientes hipótesis (Perez. 2003)

$$H_0 : \mu = \mu_0$$

$$H_a : \mu \neq \mu_0$$

Estas hipótesis son debido a que en el análisis exploratorio se observó diferencias en las medias entre CQ y ME; por otro lado se comprobará si entre MEI y MEII se confirman o rechazan la aparente igualdad entre sus medias, lo que llevaría a concluir desde el punto de vista de iones mayores, que se trata de un mismo tipo de agua.

Para el análisis además se utiliza el test de Kolmogorov-Smirnov para comparar la independencia entre las muestras (Perez. 2003) .

4.4.2 Resultados método no paramétrico

Como se observa en las tablas 9 y 10 se confirma la igualdad de medias cuando se comparan las baterías de MEI y MEII con excepción del ion cloruro; de la comparación entre MEII y MEIII el test indica que el único ion que no presenta diferencias significativas es el calcio. En el resto de las comparaciones se rechaza la igualdad de medias.

TABLA 9a CQ-MEI Estadísticos de contraste(a)

		CONDMicr oS/Cm	Na	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4
Diferencias más extremas	Absoluta	.842	.825	.583	.500	.867	.342	.725
	Positiva	.025	.008	.000	.017	.033	.342	.025
	Negativa	-.842	-.825	-.583	-.500	-.867	-.058	-.725
Z de Kolmogorov-Smirnov		4.123	4.042	2.858	2.449	4.246	1.674	3.552
Sig. asintót. (bilateral)		.000	.000	.000	.000	.000	.007	.000

TABLA 9b CQ-MEII Estadísticos de contraste(a)

		CONDMicr oS/Cm	Na	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4
Diferencias más extremas	Absoluta	.687	.665	.629	.431	.767	.474	.808
	Positiva	.017	.008	.000	.051	.000	.474	.025
	Negativa	-.687	-.665	-.629	-.431	-.767	-.008	-.808
Z de Kolmogorov-Smirnov		3.537	3.424	3.237	2.220	3.946	2.437	4.161
Sig. asintót. (bilateral)		.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000

TABLA 9c CQ-MEIII Estadísticos de contraste(a)

		CONDMicr oS/Cm	Na	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4
Diferencias más extremas	Absoluta	.908	.867	.847	.839	.983	.925	.958
	Positiva	.008	.008	.000	.000	.000	.925	.008
	Negativa	-.908	-.867	-.847	-.839	-.983	.000	-.958
Z de Kolmogorov-Smirnov		2.628	2.508	2.451	2.427	2.845	2.676	2.773
Sig. asintót. (bilateral)		.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000

TABLA 9d MEI-MEII Estadísticos de contraste(a)

		CONDMicr oS/Cm	Na	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4
Diferencias más extremas	Absoluta	.275	.280	.192	.227	.341	.314	.188
	Positiva	.143	.094	.192	.227	.324	.055	.100
	Negativa	-.275	-.280	-.024	-.167	-.341	-.314	-.188
Z de Kolmogorov-Smirnov		1.096	1.119	.767	.908	1.362	1.252	.751
Sig. asintót. (bilateral)		.181	.163	.598	.382	.049	.087	.625

TABLA 9e MEI-MEIII Estadísticos de contraste(a)

		CONDMicr oS/Cm	Na	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4
Diferencias más extremas	Absoluta	.600	.678	.556	.822	1.000	.900	.800
	Positiva	.000	.067	.000	.000	.000	.900	.000
	Negativa	-.600	-.678	-.556	-.822	-1.000	.000	-.800
Z de Kolmogorov-Smirnov		1.579	1.783	1.462	2.163	2.631	2.368	2.105
Sig. asintót. (bilateral)		.014	.003	.028	.000	.000	.000	.000

TABLA 9f MEII- MEIII Estadísticos de contraste(a)

		CONDMicr oS/Cm	Na	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4
Diferencias más extremas	Absoluta	.588	.631	.395	.690	.824	.765	.824
	Positiva	.000	.029	.000	.000	.000	.765	.000
	Negativa	-.588	-.631	-.395	-.690	-.824	.000	-.824
Z de Kolmogorov-Smirnov		1.569	1.683	1.055	1.839	2.197	2.040	2.197
Sig. asintót. (bilateral)		.015	.007	.216	.002	.000	.000	.000

TABLA 10 Resumen de datos

	Comparación de promedios
CQ-MEI	Se rechaza la Ho de igualdad de medias en los iones
CQ-MEII	Se rechaza la Ho de igualdad de medias en los iones
CQ-MEIII	Se rechaza la Ho de igualdad de medias en los iones
MEI-MEII	Se acepta Ho en todos los iones salvo el ion Cloruro
MEI-MEIII	Se rechaza la Ho de igualdad de medias en los iones
MEII-MEIII	Se acepta la Ho de igualdad de medias en el ion Ca, el resto se rechaza la Ho.

De este análisis se concluye que no existen diferencias significativas entre MEI y MEII confirmando lo observado en el análisis exploratorio salvo el ion cloruro; en la comparación de MEII y MEIII el ion calcio es el único elemento que muestra una igualdad entre medias.

Del análisis exploratorio se deduce que de existir diferencias entre MEI y MEII son pequeñas, justamente la poca diferencia de medias en los iones bajo estudio se refleja en los gráficos, diagramas de cajas y transectas ME-CQ; el análisis confirmatorio mostrado en la tabla 9 pone de manifiesto este hecho, sin embargo el ion cloruro cae en la región de rechazo de la hipótesis de igualdad de medias; a pesar de ello y considerando los análisis de diagramas de stiff (utilizados como técnicas de estudio) se concluye que podrían considerarse a los fines prácticos como la misma agua.

De esta forma quedan determinados tres grupos distintos desde el punto de vista de iones mayores a saber: CQ, (MEI-MEII), MEIII.

Esta conformación de grupos posibilita el procesamiento de toda la información obtenida sin considerar la cronología de los muestreos, lo cual nos otorgaría una perspectiva general de lo acontecido hasta el momento con respecto a los iones bajo análisis.

Se espera que aparezca un comportamiento en el tiempo, de los iones e índices de saturación, que es más fácil que emerjan cuando es procesado un número grande de datos. Las conclusiones preliminares a las que se arriben contribuirán a un modelo anual de comportamiento hidroquímico de las distintas baterías.

Todo el proceso de análisis que se realiza implica ir desde lo general a lo particular según los esquemas planteados a continuación.

4.5 Esquema implementado en la separación de grupos

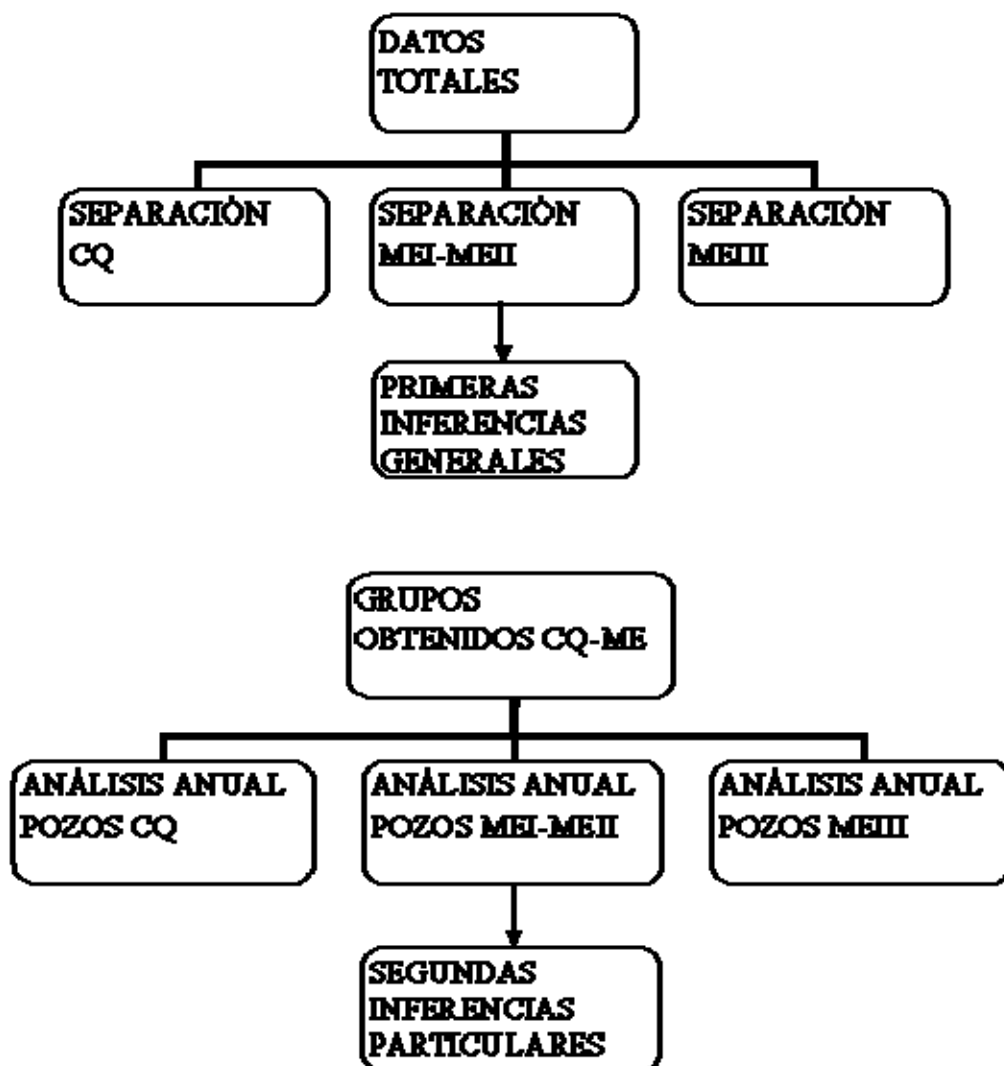


figura 8: Esquema de separación de grupos

Considerando los diagramas implementados en la separación de grupos se realizarán recomendaciones de manejo según lo analizado.

Las primeras inferencias generales son el resultado de un procesamiento estadístico utilizando, los datos totales acompañado por isóneas de concentración, pH conductividad, relaciones de interés e índices de saturación.

Las inferencias particulares por estación resultan de analizar de forma individual (CQ, MEI-MEII, MEIII) los datos anuales teniendo el conocimiento de que se tratan de poblaciones distintas (en este punto se utilizan los gráficos Stiff, Piper y Schoeller).

Con esta información se construyen mapas temáticos, diagramas y gráficos que se utilizan como técnica de estudio (Custodio 1992) .

4.6 Hidroquímica General

4.6.1 Clasificación de las aguas

Los resultados de los análisis físico químicos determinados por el laboratorio estatal permiten caracterizar las aguas subterráneas de las baterías ubicadas en Cañadón Quintar y Meseta Espinosa. En la tabla 11 se resume el tipo de agua de acuerdo a los iones dominantes.

TABLA 11 Clasificación hidroquímica

BATERÍA	CLASIFICACIÓN DEL AGUA
Meseta espinosa III	Bicarbonatada clorurada Sódica
Meseta Espinosa II	Clorurada bicarbonatada Sódica-Bicarbonatada Sódica
Meseta espinosa I	Clorurada bicarbonatada Sódica-Bicarbonatada Sódica
Cañadon quintar	Clorurada sulfatada Sódica

Se puede apreciar en el gráfico de piper (Figura 8) que el tipo de agua predominante es de tipo bicarbonatada sódica en MEIII; en MEII y MEI además de la clorurada bicarbonatada sódica aparece una facies secundaria más bicarbonatada; en el cañadón (CQ) es francamente clorurada sulfatada sódica .

Los diagramas de piper revelan desde el punto de vista de los cationes, aguas predominantemente sódicas; respecto a los aniones se observa un aumento gradual desde MEII a CQ de cloruros y sulfatos (Figura 9).

4.6.2 Índices de Saturación

Con la interpretación de estos índices se puede evaluar si el mineral ha precipitado o se mantiene en solución; esta condición de saturación puede evaluarse con la siguiente expresión $IS = \log (IAP/K)$, donde IAP es el producto de actividad iónica en las muestras de agua y K la constante de equilibrio.

En el caso de calcitas magnesianas el IAP puede calcularse considerando la siguiente expresión (Appelo y Postma 1993; Stumm y Morgan 1996) :

$$IAP_{Mg-Calcita} = [Ca^{2+}]^{1-x} [Mg^{2+}]^x [CO_3^{2-}] \text{ (ec.1)}$$

Las calcitas magnesianas son menos estables que la calcita, dependiendo del contenido de magnesita son mas o menos solubles; a modo de ejemplo un calcita magnesiana con 10% mol de magnesita presenta una solubilidad mayor que la calcita (Stumm y Morgan 1996). La Figura 10 refleja la variación de los índices de

saturación de los minerales carbonatados y sulfatados. Se puede apreciar que existe en MEII y MEIII figura 10 a una tendencia al mesetamiento.

4.6.3 Diagramas de piper

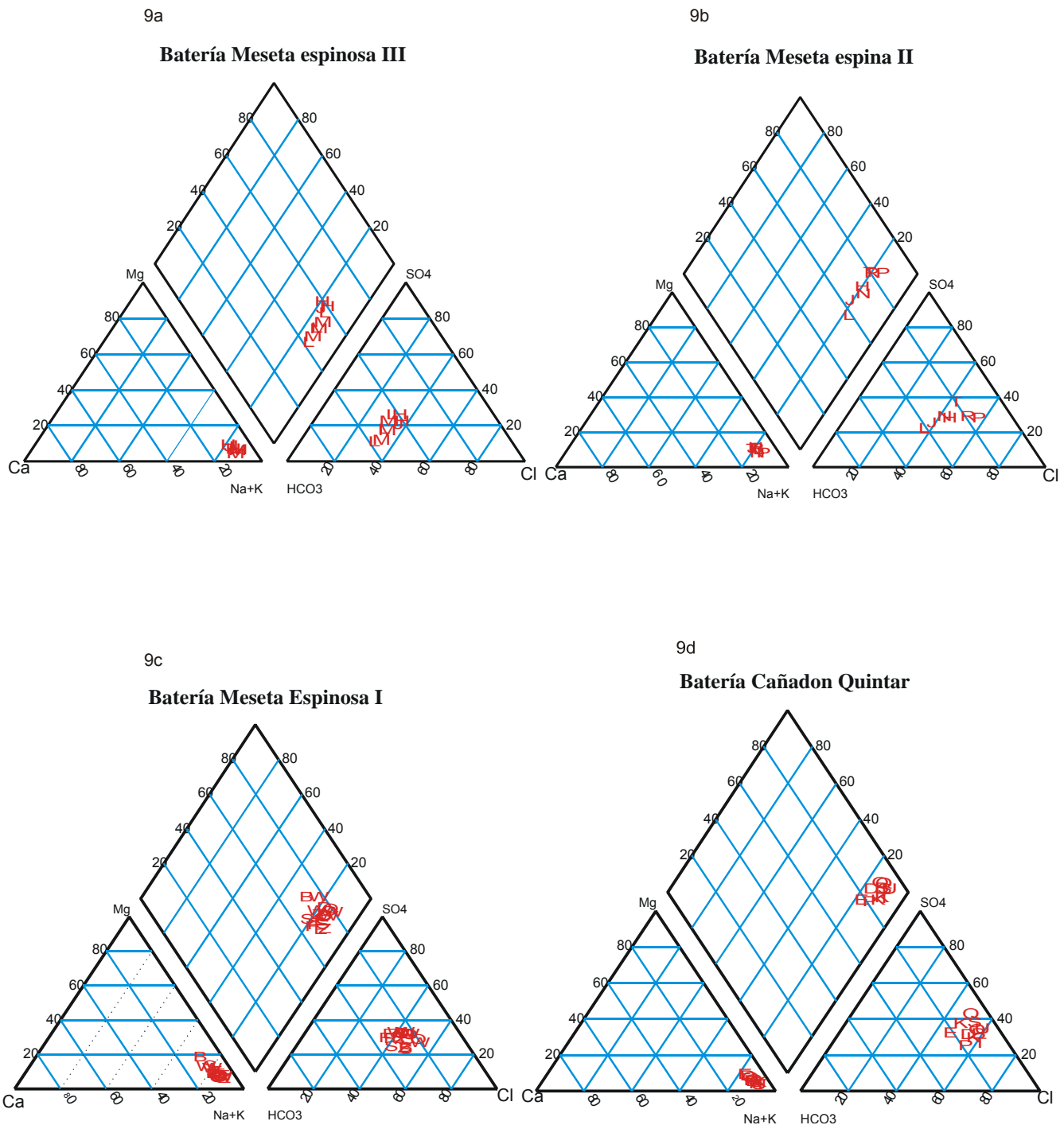
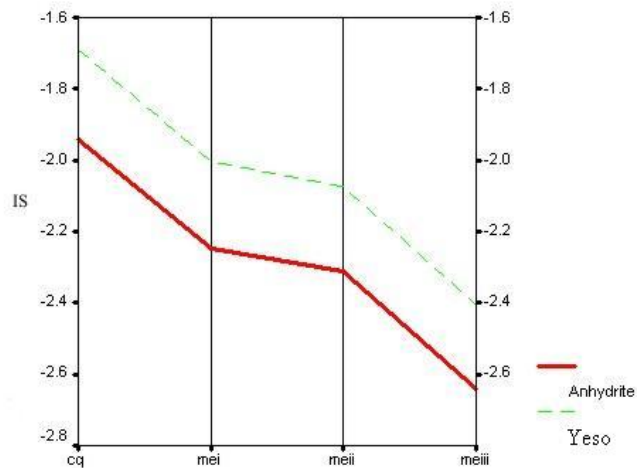


figura 9. Diagrama de Piper baterías Meseta Espinosa I,II,III y Cañadón Quintar

10a



10b

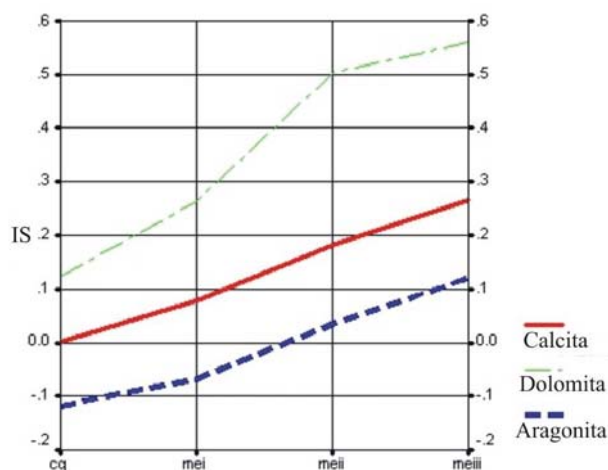


Figura 10 a. Muestra las variaciones del índice de saturación de anhídrita y yeso en una transecta Meseta espinosa III – Cañadón Quintar.

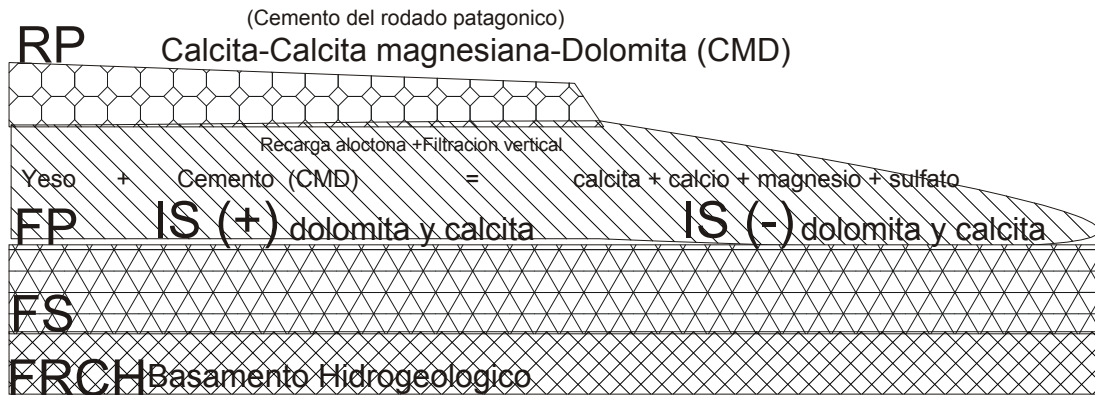
figura 10 b. Muestra las variaciones del índice de saturación de calcita, dolomita y aragonita en una transecta Meseta espinosa III – Cañadón Quintar.

4.7 Modelo Hidroquímico

Los modelos en general son una simplificación de la realidad, por lo tanto los resultados que se obtienen describen de manera simplificada un ambiente complejo; esta afirmación es importante tenerla presente en el momento de las inferencias que se realizan luego del modelizado debido a que no es posible considerar todos y cada uno de los factores que intervienen (Figura 11).

Meseta Espinosa

Cañadon Quintar



RP = Rodados patagónicos
FP = Formación Patagonia
FS = Formación sarmiento
FRCH = Formación río chico

figura 11. Modelo conceptual hidroquímico.

Cualquier modelo hidroquímico debería contener las reacciones químicas que se pretende modelizar las que pasan a constituir los elementos del modelo (Deutsch 1997), por otro lado debe incluir una descripción del movimiento del agua y las formaciones que atraviesan y determinan el modelo conceptual.

El modelo presentado a continuación se apoya en la hipótesis de disolución de un cemento del rodado patagónico que contiene calcio y magnesio como las calcitas, calcitas magnesianas y dolomitas y una posterior reacción de este compuesto con yeso o anhidrita (YOA) provocando una reacción final de dedolomitización.

A nivel regional el agua ingresa en el afloramiento del Patagoniano en las cercanías de la localidad de Las Heras (CFI 1987) moviéndose hacia el este descargando finalmente a través de los cañadones entre ellos Cañadón Quintar. En el transcurso de este viaje se carga permanentemente con sulfatos debido a la disolución de yeso (Y), con un aporte de carbonatos que se origina en el afloramiento del Patagoniano y en la zona de captación (ME); en esta última, existe una recarga autóctona directa en el acuífero freático, con retención temporal en los rodados patagónicos (CFI 1991) (que aportan carbonatos, calcio y magnesio etc.)

Durante los períodos de déficit hídrico, debido a la elevada evapotranspiración (primavera verano) se concentran los solutos, lo que afecta los primeros centímetros del suelo. Los carbonatos de calcio son los primeros en precipitar, dado que son menos solubles, continuando con los más solubles, como las sales de magnesio (Stumm y Morgan 1996). Los carbonatos (foto 3,4) pueden llegar a alcanzar hasta 8 metros de profundidad (CFI 1987; CFI 1991), cuando existen condiciones adecuadas en el suelo, es decir cuando se alcanza la capacidad de campo y el excedente infiltra hasta alcanzar el acuífero freático y por filtración vertical la Formación Patagonia. Las precipitaciones níveas, que recargan en forma autóctona el acuífero freático, durante las estaciones frías, tienen una mayor capacidad para disolver el cemento carbonático ya que, distinto a otras sales, la calcita se disuelve más a menores temperaturas (Deutsch 1997). Estos constituyentes del cemento del rodado

patagónico podrían ser como se dijo, calcitas magnesianas (Appelo y Postma 1993), calcita o dolomitas (CMD). Las calcitas magnesianas fueron descritas en el cemento de los rodados patagónicos en la ciudad de Neuquen, mientras que las dolomitas se describen en el cemento en la provincia del Chubut (Valle 1987). En este punto se puede plantear una reacción clásica de dedolomitización, para la cual se necesita la presencia de dolomita o calcitas magnesianas y yeso (Appelo y Postma 1993). El resultado de esta reacción es un aumento de sulfatos, calcio, magnesio y la disminución de bicarbonatos, dando como resultado final, un agua sobresaturada en calcita.

En este esquema es válido considerar y evaluar si existe recarga en la meseta haciendo el seguimiento de algún ion mayor como el calcio que sea a su vez parte del cemento carbonático del rodado patagónico. Como se explicó la recarga autóctona directa afecta en principio al acuífero freático aunque la existencia de filtración vertical (CFI 1991; CFI 1992) permite que el agua alcance la Formación Patagonia y refleje lo que sucede en superficie.

La modelización de la concentración de iones calcio en el acuífero (este ion es parte del cemento carbonático del rodado patagónico) se realiza considerando si el sistema es abierto o cerrado y si el cemento carbonático es dolomita o calcita; el esquema presentado mas adelante resume lo planteado.

4.7.1 Disolución del cemento carbonático

Ecuaciones empleadas para determinar las concentraciones de calcio en el acuífero.

Disolución de calcita en un sistema abierto

Dado que el pH es menor a 10 se pueden despreciar los oxidrilos y carbonatos.

La ecuación de equilibrio queda determinada como sigue (Appelo y Postma 1993; Stumm y Morgan 1996) :

$$\frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{P_{CO_2}} = 10^{-5.8} \text{ (ec.2)}$$

Las consideraciones realizadas para la calcita pueden ser extendidas a la dolomita con la única consideración de que en la disolución de este compuesto se incorpora Mg al acuífero (Appelo y Postma 1993)

Disolución de calcita en un sistema cerrado

En los sistemas cerrados la zona en la que se encuentra calcita deberá ser distinta a la zona donde se genera el CO₂ (zona de raíces). Este gas al no incorporarse constantemente determinará una caída de presión y por lo tanto menos calcita será disuelta (Appelo y Postma 1993)

Del análisis de la reacción entre calcita y el anhídrido carbónico en un sistema cerrado, hay que considerar que el CO₂ se agota como resultado de la reacción siguiente:



En un ambiente cerrado debería esperarse una baja concentración de Ca²⁺, baja presión de anhídrido carbónico y alto pH (Appelo y Postma 1993). De acuerdo con la ecuación (ec.3) se puede evaluar la concentración de calcio considerando las concentraciones de bicarbonato.

Las siguientes ecuaciones son consideradas para evaluar el calcio en el sistema.

$$mCa^{2+} = (\sum CO_2)_{raices} + mCO_3^{2-} \quad (\text{ec.4})$$

Además

$$mHCO_3 = 2(\sum CO_2)_{raices} \quad (\text{ec.5})$$

Disolución de dolomita en un sistema abierto

La concentración de calcio puede ser calculada:

$$[Ca^{2+}][Mg^{2+}][HCO_3^-]^4 = K_{dol} (P_{CO_2} \cdot K_H / K_2)^2 \quad (\text{ec.6})$$

Disolución de dolomita en un sistema cerrado

$$m_{Ca^{2+}} = m_{Mg^{2+}} = 1/4 m_{HCO_3^-} \quad (\text{ec.7})$$

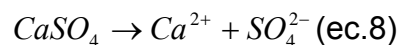
Las claras diferencias en las concentraciones de calcio dependiendo de si el sistema es abierto o cerrado han sido utilizadas para determinar el área de recarga por diferentes investigadores (Langmuir 1971; Pitman 1978; Hoogeendoorn 1983, en: Appelo y Postma 1993)

Este criterio es el que se utiliza para determinar si en la meseta existe un área de infiltración.

4.7.2 Dedolomitización

La dedolomitización puede ocurrir en acuíferos que contengan dolomitas o calizas magnesianas (Appelo y Postma 1993). Como resultado de la disolución de yeso o anhídrita.

El yeso o anhídrita puede disociarse de la siguiente forma. (Appelo y Postma 1993; Martínez 2005)



El incremento de Ca en la solución debido a la disolución de yeso ocasiona un precipitado de calcita, por consiguiente la concentración de carbonatos decrece como resultado de precipitación de calcita generando mas disolución de dolomita y un incremento en la concentración de Mg, el resultado final de este proceso es un aumento en calcio, magnesio y sulfato y la disminución de la alcalinidad.

La reacción siguiente describe este proceso (Appelo y Postma 1993).



4.7.3 Alcalinidad

La alcalinidad es una medida de la capacidad de un agua para neutralizar ácidos; normalmente los bicarbonatos son dominantes en el agua subterránea, aunque existen otras especies que también tienen capacidad para neutralizar ácidos y no son bicarbonatos.

La representación de las especies que contribuyen con la alcalinidad podría ser (Deutsch 1997)

$$\text{Alcalinidad}(\text{meq/l}) = m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} + m_{\text{anionesorgánicos}} + \dots + m_{\text{OH}^-} - m_{\text{H}^+} \quad (\text{ec.10})$$

La ecuación muestra que las sumas de las concentraciones de todas las especies disueltas consumen iones hidrógenos durante la titulación de la alcalinidad.

Este parámetro normalmente es reportado por los laboratorios en unidades de mg/l de CaCO_3 .

Es posible convertir la alcalinidad en bicarbonatos asumiendo que gran parte de la misma es el resultado de los bicarbonatos y carbonatos; para ello es necesario considerar, el pH y las constantes de equilibrio de la reacción (Appelo y Postma 1993; Martínez 2005).

Los bicarbonatos graficados más adelante son el resultado de esta consideración (Figura 23).

4.7.4 Anhídrido carbónico

El anhídrido carbónico en el acuífero puede tener distintos orígenes, como reducción de sulfatos, respiración radicular en el suelo etc. (Appelo y Postma 1993; Stumm y Morgan 1996). Se considera que un acuífero presenta concentraciones que varían si el mismo es considerado como un sistema abierto o cerrado. La determinación de este compuesto debería realizarse in situ utilizando métodos estándar, la empresa proveedora de agua no cuantifica este componente por lo que es necesario calcularlo con las limitaciones que tiene esta metodología.

La primera consideración y quizás la más importante es que los análisis no se efectúan in situ sino en un laboratorio de control de calidad ubicado a más de 600 Km. de distancia, esto trae aparejado que los análisis se realicen después de las 24hs de realizarse el muestreo. El inconveniente principal aquí es que se modifican sustancialmente las concentraciones de carbonatos y bicarbonatos como resultado de modificarse la presión parcial de anhídrido carbónico y la temperatura (Custodio 1992; Davis y Masten 2005; Martínez 2005).

El dióxido de carbono en la atmósfera se encuentra a una presión parcial de -3.5 en unidades logarítmicas (Appelo y Postma 1993; Stumm y Morgan 1996) por lo que el principal aporte al agua subterránea de este compuesto no lo realiza la atmósfera sino el propio suelo, en este las presiones son superiores a las de la atmósfera.

Brook et al (1983) han sugerido que no sólo la temperatura y las condiciones del suelo son variables que controlan la productividad biológica sino también que la evapotranspiración es una medida de la producción biológica. Mediante la ecuación de abajo se ha construido un mapa mundial de presión parcial de anhídrido carbónico en función de la evapotranspiración.

$$\log(p\text{CO}_2) = -3.47 + 2.09 * (1 - e^{(-0.00172 * EVT)}) \quad (\text{ec. 11})$$

Al aplicar la EVT potencial del área en la fórmula (170 mm), la presión encontrada en el suelo queda definida y resulta superior a la atmosférica, por lo tanto lo que determinara la presión parcial de anhídrido en el agua subterránea será la concentración del suelo, que en este caso en particular es de -2,95.

Ahora resta determinar la presión de anhídrido carbónico en el agua bajo estudio.

Teniendo presente el comentario precedente, se estima la presión parcial de anhídrido carbónico en el agua, utilizando un código de computadora PHREEQC (Appelo y Parkhurst 2007) para ello se utilizaron los análisis físico químicos que resultaron del proceso de filtrado previo (ver materiales y métodos).

Los valores son coincidentes con los determinados en el suelo por medio de la ecuación de Brook et al (ec.11). pudiendo inferirse que el aporte principal de anhídrido al agua subterránea, lo realizó el suelo y no la atmósfera.

Cañadon Quintar

	N	Mínimo	Máximmo	Media	Desvío Estandar
CO2(g)	24	-3.17200	-2.68000	-2.94247	.1175563

Meseta espinosa I

	N	Mínimo	Máximo	Media	Desvío Estandar
CO2(g)	9	-3.037	-2.860	-2.96991	6.4093E-02

Meseta espinosa II

	N	Mínimo	Máximo	Media	Desvío Estandar
CO2(g)	11	-3.363	-2.945	-3.07576	.10957

Meseta espinosa III

	N	Mínimo	Máximo	Media	Desvío Estandar
CO2(g)	4	-2.9733	-2.9000	-2.940000	3.56942E-02

Tabla 12. Valores máximos mínimos y media aritmética de presión parcial de anhídrido carbonico expresado en escala logarítmica, de las baterías bajo estudio.

4.8 Análisis Hidroquímicos Mediante Gráficos

El análisis de la distribución espacial de la variables hidroquímicas es un elemento que puede aportar más información acerca de las condiciones de flujo y las características hidrogeológicas. Por ese motivo se realizaron las figuras que se describen a continuación utilizando el programa surfer 8 con el método de interpolación de krigado; para la construcción se utilizan las medias aritméticas de cada pozo.

4.8.1 Mapas de isolíneas de aniones y cationes

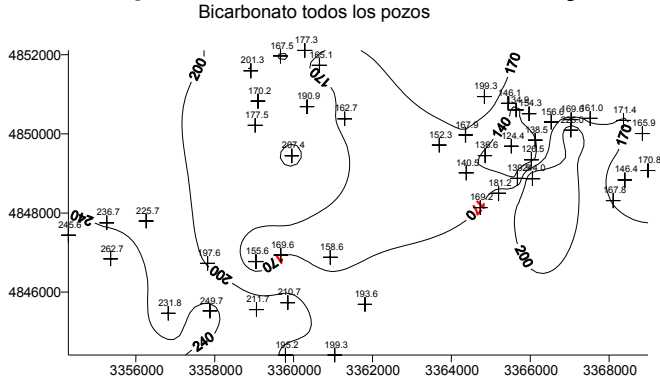


figura 12. Distribución de bicarbonatos (mg/l) de todos los pozos bajo estudio

Bicarbonato

Se observa un gradiente de concentración con dirección oeste – este cuyas máximas concentraciones se localizan en la zona oeste y las menores en el este, la isolínea de 170 mg/l envuelve prácticamente todo Cañadón Quintar que es donde se produce la descarga del sistema.

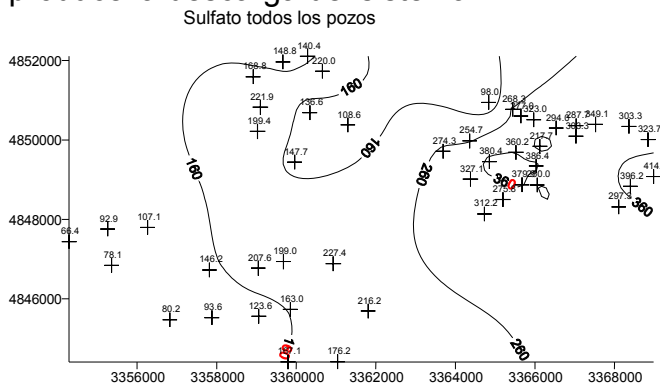


figura 13. Distribución de sulfatos (mg/l) de todos los pozos bajo estudio

Sulfato

Se observa un gradiente de concentración oeste – este con las máximas concentraciones de sulfato hacia la descarga y las mínimas al oeste, la isolínea de 260 mg/l delimita la zona de CQ del resto de las áreas.

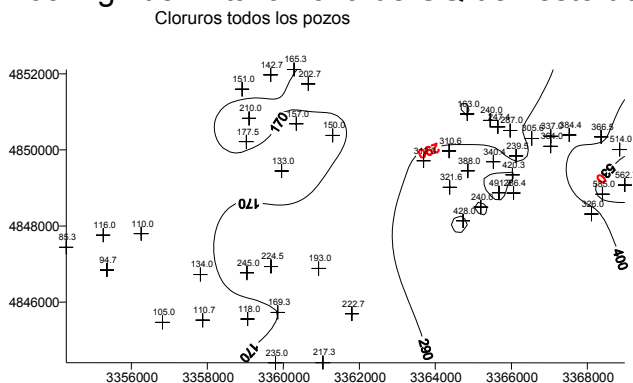


figura 14. Distribución de cloruros (mg/l) de todos los pozos bajo estudio

Cloruro

El ion cloruro muestra un gradiente similar al anión sulfato con una máxima concentración en la parte más distal de la descarga.

Calcio todos los pozos

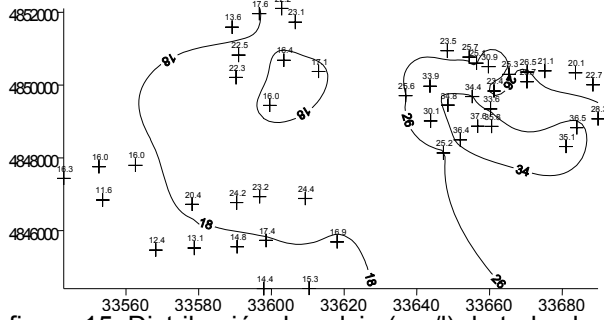


figura 15. Distribución de calcio (mg/l) de todos los pozos bajo estudio

Calcio

El ion calcio muestra un gradiente de concentración similar a los iones sulfato y cloruro, la isolínea de 18 mg/l cubre la mitad de MEII y casi toda MEI; prácticamente todos los pozos de CQ se encuentran con concentraciones superiores a los 26mg/l .

Magnesio todos los pozos

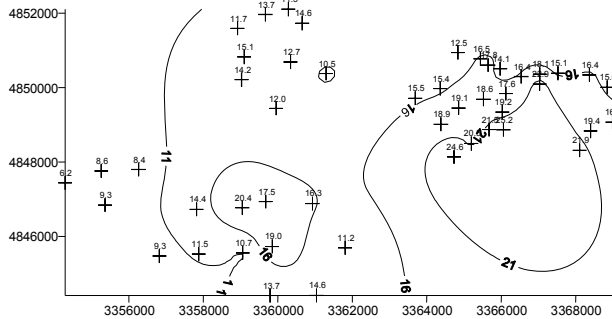


figura 16. Distribución de magnesio (mg/l) de todos los pozos bajo estudio

Magnesio

El ion magnesio acompaña al calcio en la distribución, se observa que MEI y MEII se encuentran delimitadas por las isolíneas 11 y 16 mg/l con un máximo hacia la descarga.

Sodio todos los pozos

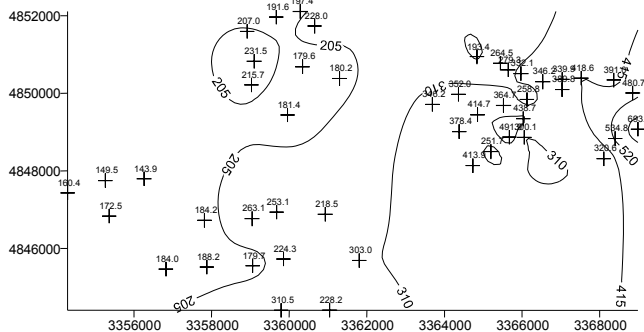


figura 17 . Distribución de sodio (mg/l) de todos los pozos bajo estudio

Sodio

Este ion aumenta su concentración hacia la descarga, al igual que los otros cationes el máximo se encuentra en el área de Cañadón Quintar.

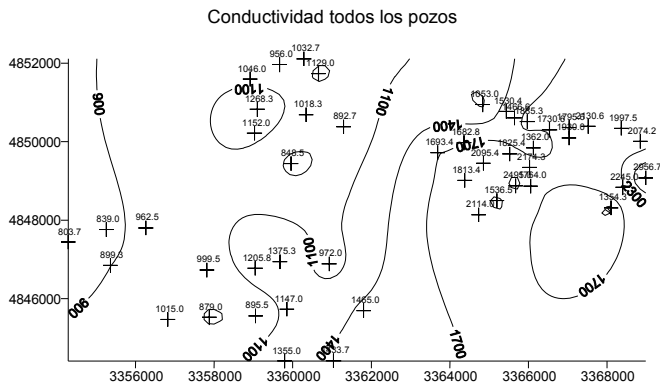


figura 18. Distribución de conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) de todos los pozos bajo estudio

Conductividad

Marca la descarga del sistema, la batería de CQ queda determinada por la isolínea de 1400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a partir de la cual los valores aumentan hasta alcanzar conductividades superiores a los 2300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la zona más distal .

Se puede apreciar en MEI y MEII dos zonas de elevada conductividad que modifica la isolínea de 1100 microsiemens como resultado del bombeo.

4.8.2 Índices de saturación

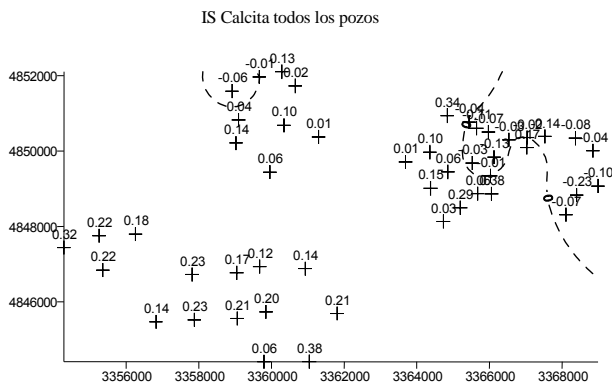


figura 19. Distribución de índice de saturación de calcita de todos los pozos bajo estudio

Calcita

Se observa sobresaturación en este mineral prácticamente en toda la meseta y gran parte del cañadón, la subsaturación aparece recién en la parte más alejada de la descarga.

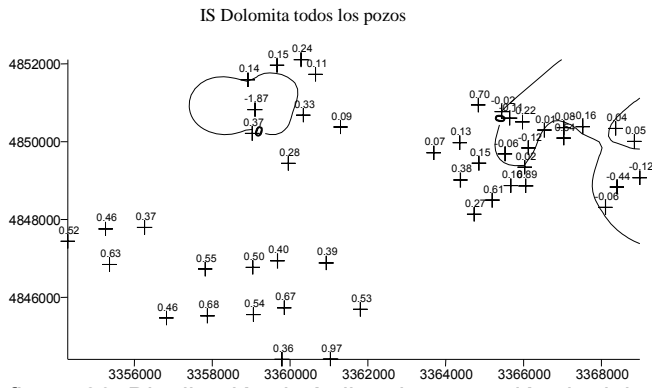


figura 20. Distribución de índice de saturación de dolomita de todos los pozos bajo estudio

Dolomita

La dolomita presenta una distribución de áreas de subsaturación y sobresaturación similar a la calcita.

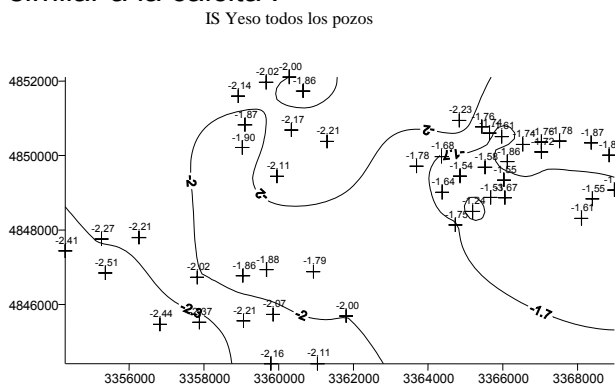


figura 21. Distribución de índice de saturación de yeso de todos los pozos bajo estudio

Yeso

Todo el acuífero se encuentra subsaturado en este mineral aunque se observa una tendencia a la saturación hacia la descarga mostrando un esquema coherente con la distribución del ion sulfato.

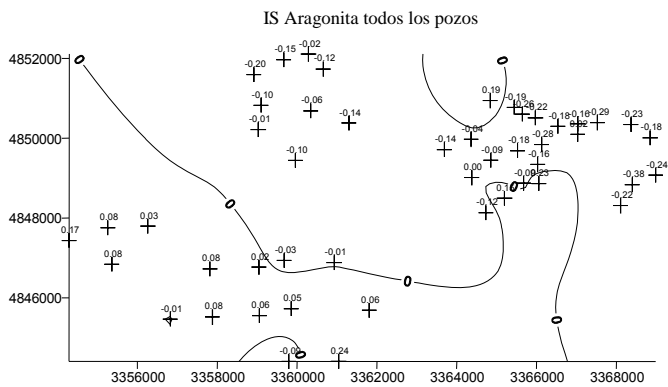


figura 22. Distribución de índice de saturación de aragonita de todos los pozos bajo estudio

Aragonita todos los pozos

La zona se encuentra dividida básicamente en dos MEI y CQ, área de subsaturación; MEII y MEIII área saturada muy cercana al equilibrio.

4.8.3 Relación Mg/Ca

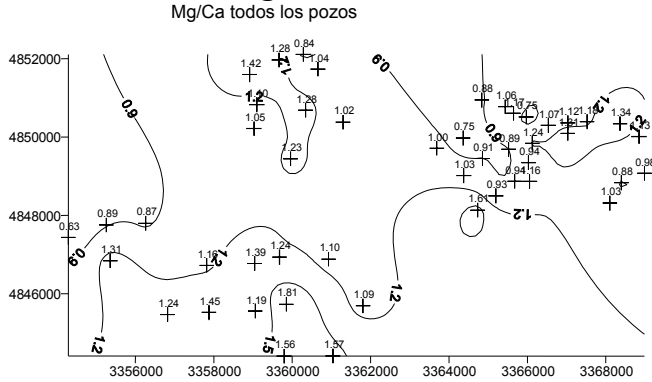


figura 23. Distribución de relación Mg/Ca de todos los pozos bajo estudio

Relación Mg/Ca

La batería de MEIII está delimitada por la isolínea 0.9, casi la totalidad de las captaciones se encuentran entre 0.6 y 0.9; en MEI prácticamente el 50% de las perforaciones presentan valores cercanos a la unidad mientras que en la otra mitad los valores superan a 1.2; MEII está bordeada y con valores superiores a la isolínea de 1.2; finalmente la batería de CQ se encuentra comprendida entre las isolíneas 0.9 y 1.2 con valores aislados superiores a 1.2.

4.8.4 Presión parcial de anhídrido carbónico

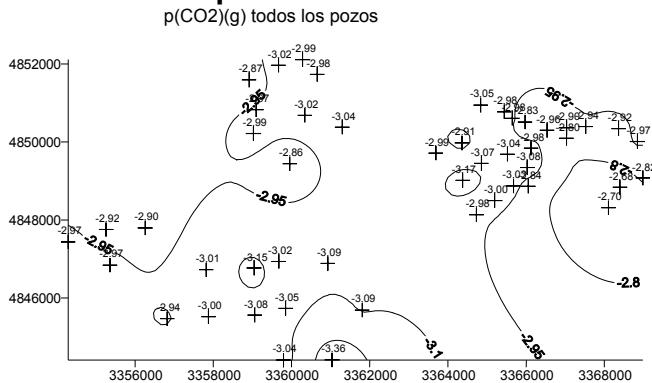


figura 24. Distribución presión parcial de anhídrido carbónico(-log pCO₂) de todos los pozos bajo estudio

Presión parcial de anhídrido carbónico

Se observa homogeneidad en las presiones en una amplia área de la zona bajo estudio, mas del 50% del total de las captaciones se encuentran entre las isolíneas de -2.95 y -3.1; existe una tendencia al aumento de las presiones hacia MEIII y CQ en esta última se localizan los valores mayores (-2.70).

4.8.5 pH

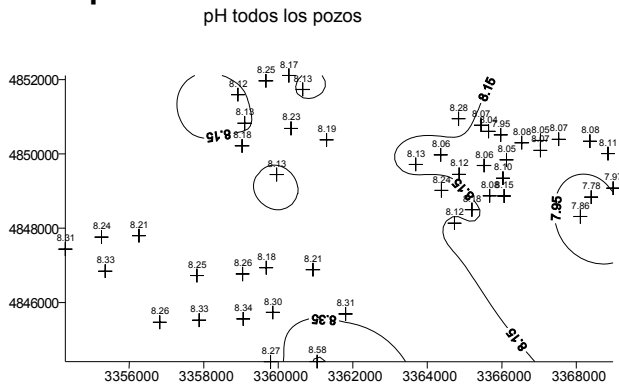


figura 25. Distribución pH de todos los pozos bajo estudio

pH

Casi toda la meseta se encuentra entre pH 8,15 y 8,35; hacia la descarga, en la parte más distal del sistema (CQ) el pH disminuye y adopta valores inferiores a 8,15.

4.8.6 Perfiles Hidroquímicos

Se realizó una transecta oeste – este considerando la media aritmética de cada pozo

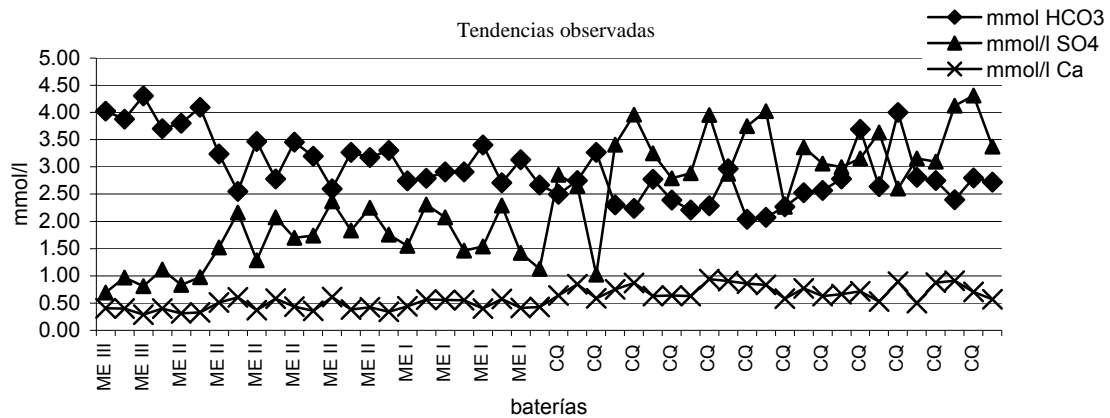
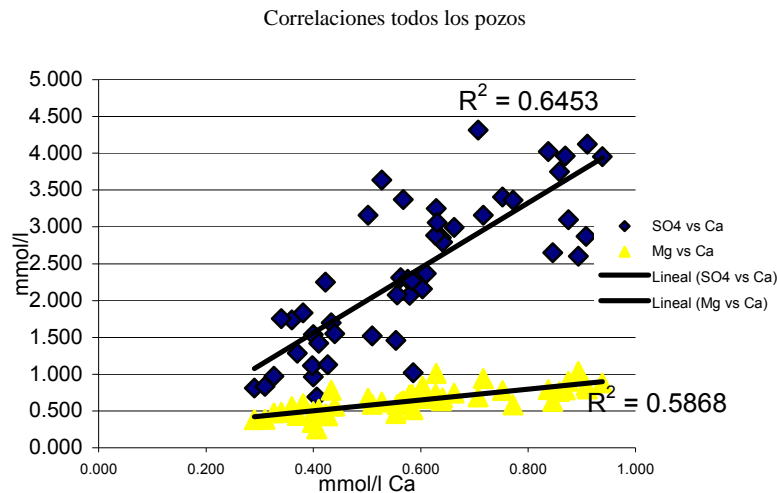


figura 26. Transecta meseta espinosa III - cañadón quintar de aniones (mmol/l) de todos los pozos bajo estudio, se representa las variaciones hidroquímicas en ese sentido.

El análisis detallado de las distintas baterías, al igual que lo observado en el estudio de promedios estadísticos, revela la disminución de la concentración de bicarbonatos hacia la descarga y aumento de calcio y sulfato aunque este último de forma escalonada .

a



b

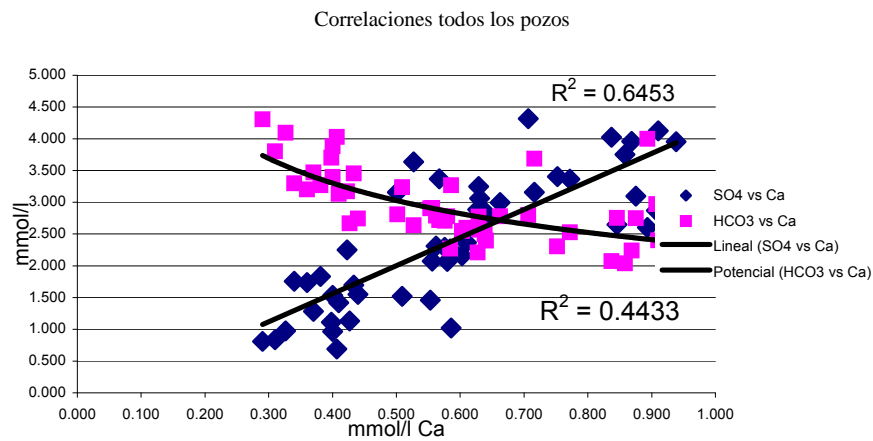


figura 27. Correlación Calcio vs Sulfato (figura 27a), Bicarbonato y Magnesio (figura 27b)(mmol/l) de todos los pozos bajo estudio.

Existe correlación positiva entre el sulfato y calcio y magnesio calcio. El ión bicarbonato disminuye de forma inversa al calcio observándose una tendencia a estabilizarse en las proximidades de concentraciones de calcio igual a 0.6 mmol/l.

4.8.7 Gráficos Sulfatos Vs Índices De Saturación

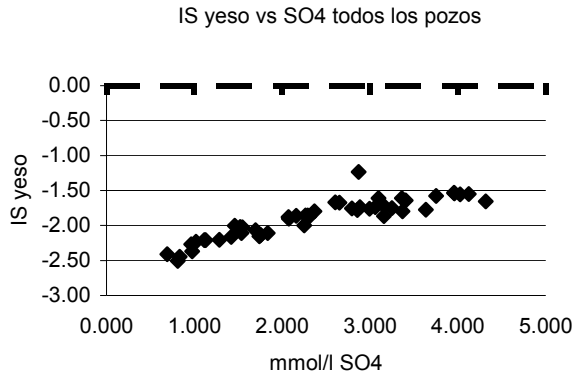


figura 28. Correlación entre el sulfato (mmol/l) y el índice de saturación de yeso de todos los pozos bajo estudio

En las proximidades de 2.5 mmol/l de ion sulfato se observa un modificación de la pendiente tendiendo a ser asintótico a un valor en el índice de saturación de yeso igual a -1.5 .

4.8.8 Transecta de relaciones MEIII-CQ

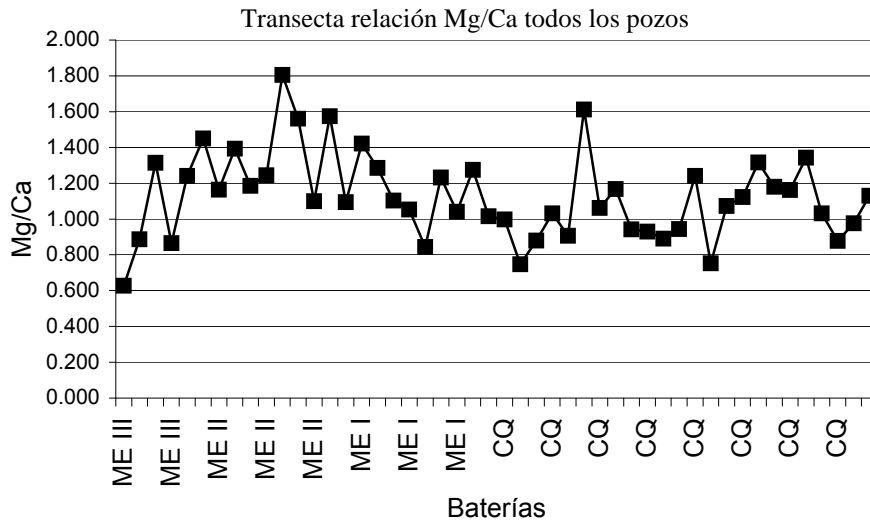


figura 29. Transecta meseta espinosa III - cañadon quintar de relación Mg/Ca de todos los pozos bajo estudio

La relación magnesio calcio tiende a disminuir hacia la descarga en coincidencia con el aumento del ion calcio en esa dirección, con un valor promedio para la relación Mg/Ca igual a 1.13.

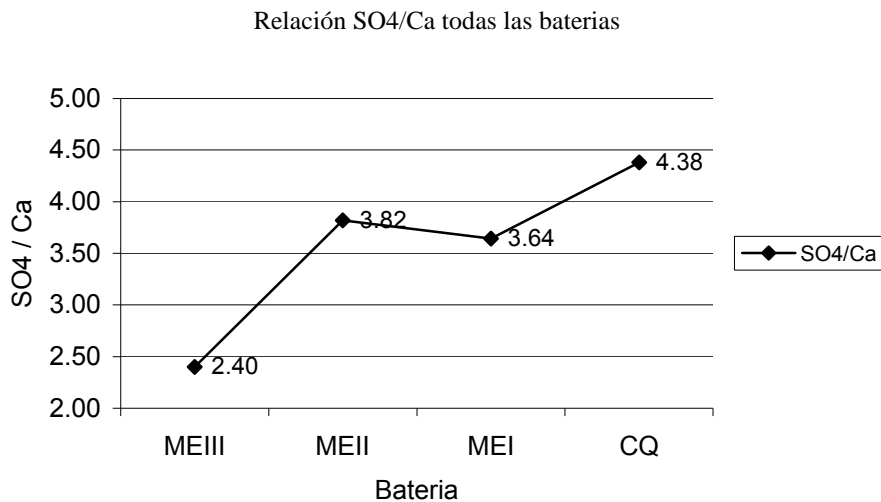


figura 30a. Transecta MEIII – CQ de relación SO₄/Ca de todas las baterías bajo estudio

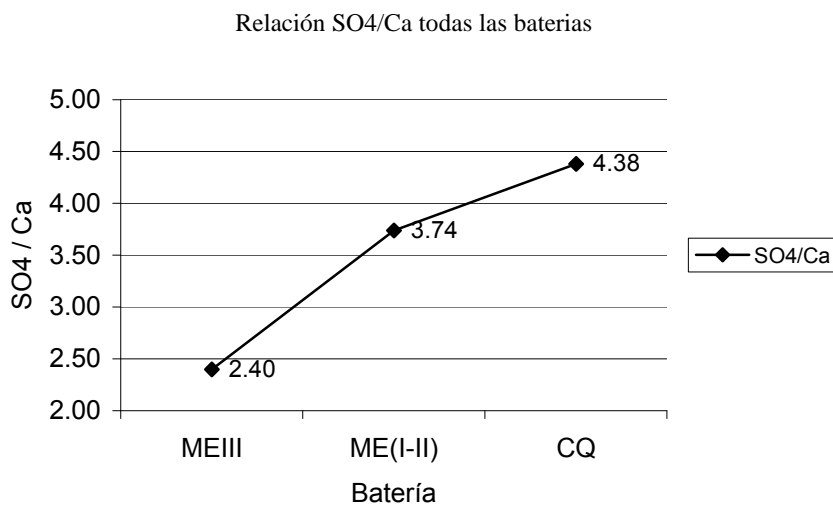


figura 30 b. Transecta MEIII – CQ de relación SO₄/Ca de todas las baterías bajo estudio

La relación SO₄/Ca aumenta de forma pronunciada desde MEIII hasta CQ, en el primer gráfico se observa un mesetamiento en la zona de MEII y MEI con valores promedios de esta relación muy similares: 3.64 y 3.82 en MEI y MEII respectivamente; el comportamiento similar deducido en el análisis estadístico nos permite unificar, como fue explicado, las mesetas y trabajar con la media aritmética ME(I-II).

A pesar de que tanto el calcio como el sulfato aumentan su concentración hacia la descarga, el anión lo hace más rápidamente que el catión.

4.8.9 Transecta de pCO2 MEIII-CQ

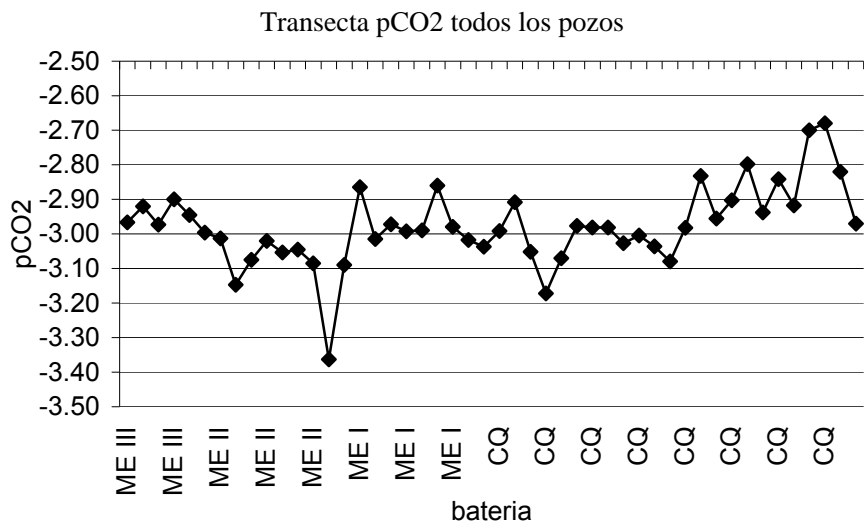


figura 31. Transecta MEIII – CQ de presión parcial de anhídrido carbónico (-log pCO₂) de todos los pozos bajo estudio
La transecta desde MEIII hacia CQ, muestra la tendencia del CO₂ a aumentar levemente hacia la descarga.

4.8.10 Gráfico Sodio Vs Cloruro

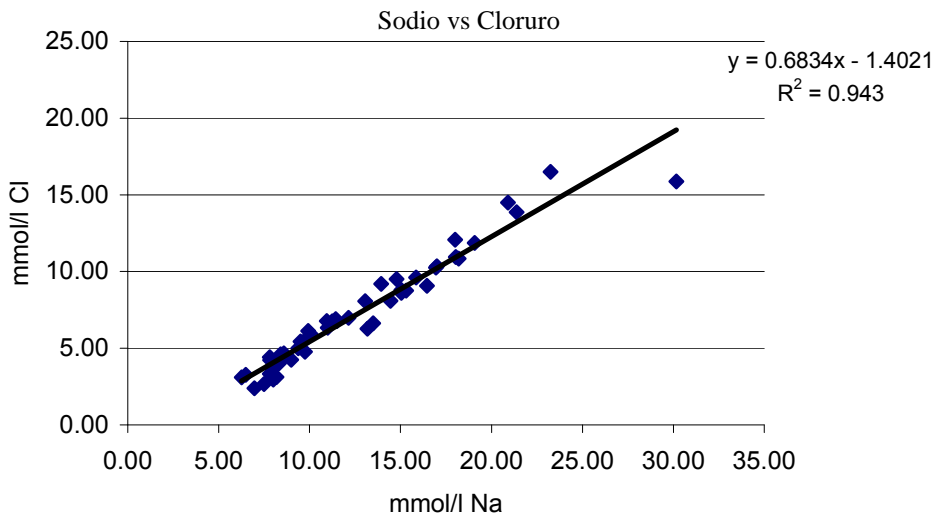


figura 32 .Correlación sodio vesus cloruro (mmol/l) de todos los pozos bajo estudio

Sodio vs Cloruros de todos los pozos

Existe una correlación óptima entre los iones sodio y cloruro la que queda en evidencia por el valor de r^2 .

4.8.11 Gráficos y Análisis Anual MEIII

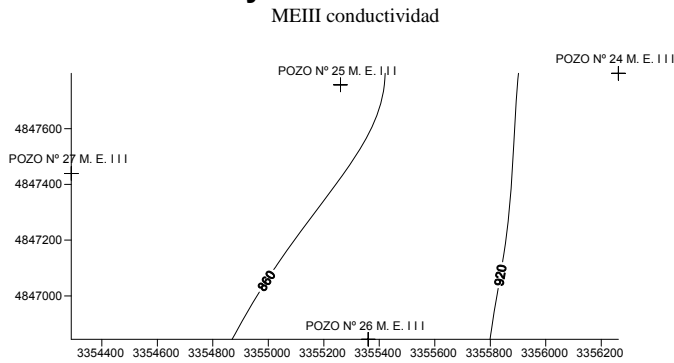


figura 33 . Distribución de conductividad MEIII $\mu\text{S}/\text{Cm}$.

Conductividad MEIII

La variación de la conductividad de oeste a este marca el sentido de escurrimiento subterráneo.

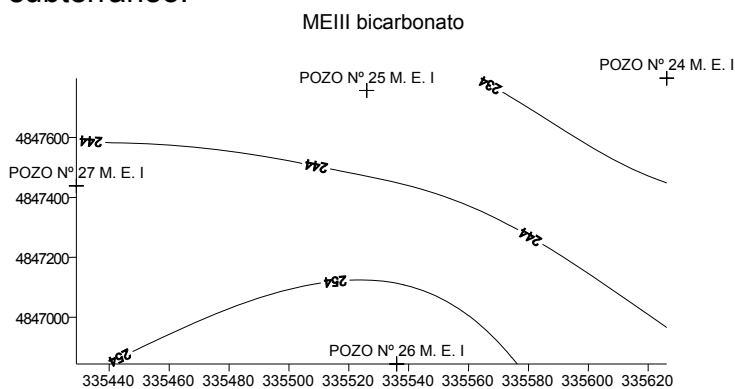


figura 34. Distribución de bicarbonato (mg/l) de MEIII

Bicarbonato MEIII

El bicarbonato disminuye en sentido sudoeste noreste confirmando lo observado en el análisis general.

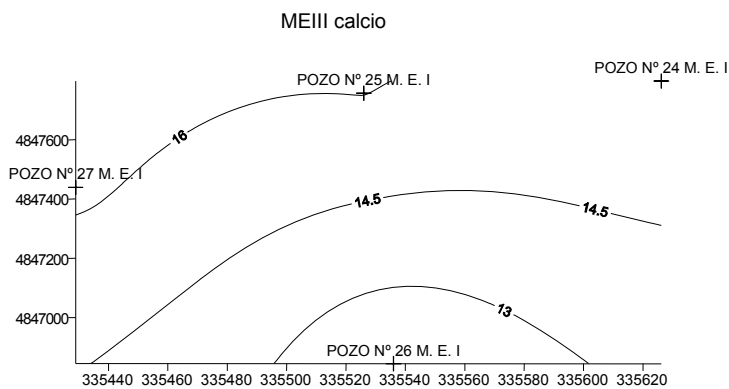


figura 35. Distribución de calcio (mg/l) de MEIII

Calcio MEIII

El calcio aumenta de sur a norte, registrándose los máximos valores en las cercanías de los pozos Nº 25-27.

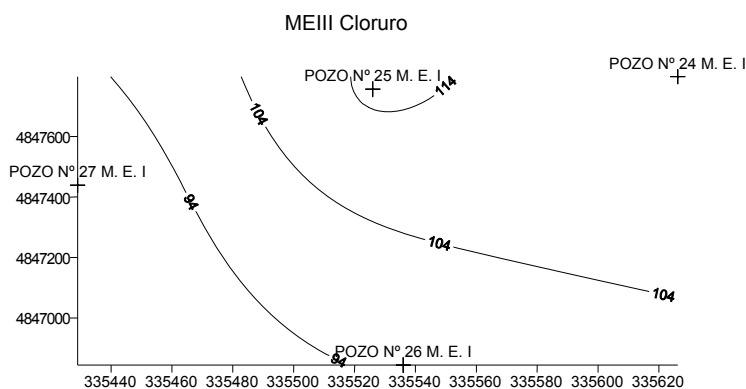


figura 36. Distribución de cloruro (mg/l) de MEIII

Cloruros MEIII

Los cloruros aumentan su concentración de sudoeste a noreste, al igual que el resto de los iones aumenta su concentración hacia la descarga.

figura 36

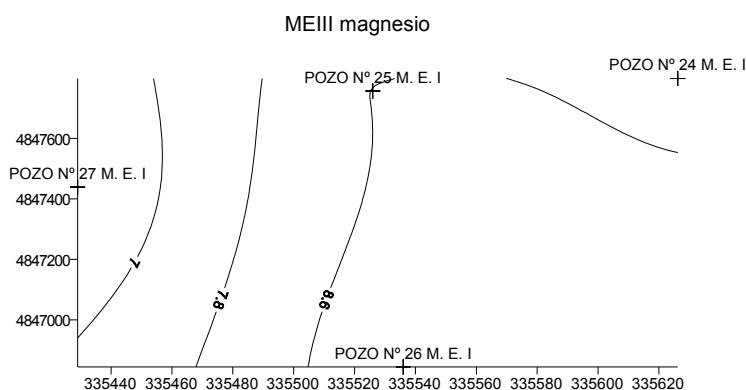


figura 37. Distribución de magnesio (mg/l) de MEIII

Magnesio MEIII

El magnesio aumenta la concentración hacia el este.

4.9 Infiltración vertical y cemento del Rodado Patagónico

De acuerdo a lo descrito por el CFI existe en la zona de ME recarga autóctona directa en el acuífero freático y aloctona en el confinado (CFI 1986; CFI 1987; CFI 1991; CFI 1992) . Así mismo la existencia de cemento carbonático ha sido confirmada (foto 3,4) en toda la meseta; pero el mismo no se observa en el área del cañadón.

La elevada evapotranspiración provoca la acumulación y concentración de carbonatos en la meseta y sales de sodio en el cañadón como resultado de la cercanía a la costa. En la meseta las sales de calcio precipitadas, forman franjas de espesor variable siguiendo el comportamiento del rodado (foto 2); estas sales, podrían ser disueltas por precipitaciones sucesivas y alcanzar el acuífero freático y por filtración vertical la Formación Patagonia.

Los antecedentes encontrados respecto a este cemento carbonático han sido descritos por el CFI, el cuál hace referencia del mismo como un "cemento carbonático" sin mencionar el tipo de mineral.

A continuación se detalla parte de la descripción del cemento y los horizontes relevados por el CFI en Meseta Espinosa sector oriental (CFI 1988)

.....Unidad 1: Comienza con base invasiva desarrollada sobre el sedimento de la Formación patagonia....

Composición: Localmente el conjunto está cementado por compuestos ferruginosos con leve reacción al HCl al 10%....

Unidad 2:Composición:Hacia el tope de la unidad aumenta la rección con HCl 10%.....

Unidad 3: Es un depósito secundario resultante de la redistribución producida prácticamente *in situ* de los depósitos primarios 1 y 2, se considera esta unidad desde la base del horizonte B de suelos....

Composición:en general el CaCO_3 y los sulfatos incrementan su participación distribuyéndose en los intersticios del depósito siguiendo difusas estructuras sedimentarias....

Suelo: Perfil Meseta espinosa; efectuado sobre una locación de pozo petrolífero, sobre el Nivel Gradacional Terrazado 1 (NGT).

...Existen gravas en superficie cubriendo entre el 15 y 90% (clase E excesivamente pedregoso) se observan depósitos eólicos.....

Bcam: Revestimientos: continuos, moderadamente gruesos; consisten en tobas y otras arcillas y carbonatos...

C: ..presenta moteado de manchas blancas (carbonatos)fuerte reacción al HCl., cementación importante pero discontinua.

..La estructura del suelo congelado y los datos del perfil permiten estudiar a este suelo como un cryosol inicial que por cambios climáticos fue adquiriendo complejidad hasta desarrollar horizontes Bcam y C espesos.

Esta capa con posterioridad a las condiciones periglaciares, se erosionó parcialmente, constituyéndose en parte de la roca madre del suelo correspondiente a la capa II. Recordemos que esta roca madre tiene abundante contenido de CaCO_3

Sector oriental Meseta Espinosa

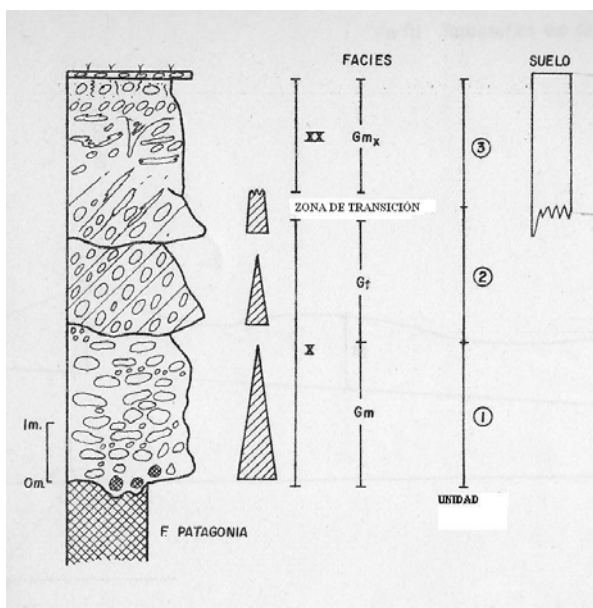


figura 38. Descripción del cemento sector oriental ME (Extraído CFI)

La metodología para la determinación de carbonato de calcio empleada por el CFI, por medio de una reacción con ácido clorhídrico al 10%, no permite diferenciar si los cementos son realmente de carbonato de calcio o pueden contener cantidades variables de magnesio.

Como fue explicado, existen algunos trabajos, aparte del mencionado, en la provincia del Chubut y Neuquen en el que se describe el cemento del rodado. En la provincia del Chubut los trabajos llevados a cabo por el CENPAT en el borde oriental hasta el límite con Santa Cruz, hacen mención a la existencia en el cemento del rodado patagónico de calcitas, dolomitas y yeso con un predominio de calizas (Valle 1987). En la provincia de Neuquen se hace mención a calcitas magnesianas.

De acuerdo con esto el cemento podría tener la composición de carbonatos como calcita, calcitas magnesianas o dolomitas (CMD), estos minerales aportarían entre otros iones, calcio, magnesio y carbonatos; la incorporación de estos iones al acuífero dependerá de la mayor o menor solubilidad del cemento, permeabilidad vertical etc.

Según estas descripciones cabe esperar que la dolomita también sea parte del cemento del rodado patagónico en la zona de estudio, aunque en un porcentaje menor que la calcita; así mismo es posible que este cemento también esté constituido por calcitas magnesianas que como se describió arriba, estas calcitas ya fueron descritas en el cemento del rodado patagónico en la provincia de Neuquen.

Las calcitas magnesianas es un mineral que presenta algunas características extras como la dificultad para alcanzar el equilibrio, es menos estable que la calcita y aragonita y puede convertirse en esta (calcita) bajo ciertas condiciones (Stumm y Morgan 1996)

Las calcitas magnesianas son soluciones sólidas formadas por calcita y magnesita ($MgCO_3$) se las divide en dos tipos (Appelo y Postma 1993):

- a) Calcitas bajas en magnesio: menor a 5mol % de Mg
- b) Calcitas altas en magnesio : $5\% \leq \text{mol Mg} < 30\%$.

Las calcitas altas en magnesio se diferencian de la dolomita por el ordenamiento y por su condición de soluciones sólidas, las dolomitas cuentan con los átomos de calcio y magnesio ordenados en capas; las calcitas magnesianas no presentan un ordenamiento en el calcio y el magnesio, estos átomos se encuentran distribuidos en forma aleatoria.

Dado que no se conoce con exactitud la composición real del cemento como para definir las como calcitas altas en magnesio, bajas en magnesio etc., el desconocimiento de la estequiometría de este mineral y la complejidad para determinar su solubilidad, aunque como se dijo, existe la probabilidad de su existencia, se utiliza la dolomita para simular el proceso de dedolomitización, proceso que también es posible con calcitas magnesianas (Appelo y Postma 1993). Por ello es importante resaltar que si bien en la ecuación 6 (ec.6) el sulfato reacciona con dolomita, debe interpretarse que este último mineral será considerado sólo a los efectos de la estequiometría y como uno de los representantes del cemento carbonático del rodado patagónico, aunque es poco probable que se encuentre presente sólo un cemento constituido por dolomitas, se espera que el mismo sea una mezcla de los compuestos mencionados. Otro punto importante a tener en cuenta son las diferencias en las constantes de equilibrio en la dolomita, debido a las discrepancias entre los distintos autores (Stumm y Morgan 1996) .

El anhídrido carbónico es un gas que determina las concentraciones de calcio por su efecto sobre el equilibrio en el sistema carbónico - carbonato (Deutsch 1997;Appelo

y Postma 1993;Stumm y Morgan 1996) este, como fue explicado, fue determinado por cálculo utilizando el software PHREEQC, se asume además que el resultado del cálculo es la presión final a la que se encuentra el anhídrido carbónico en el agua subterránea; esta acotación es importante cuando se modeliza bajo condiciones de sistema cerrado; así, a modo de ejemplo, en la figura 23 los valores de presión debería considerarse como la presión final.

La composición del agua subterránea dependerá del tipo de roca y en el caso de suelos calcáreos donde el calcio y el magnesio están presentes en aproximadamente igual concentración, se puede esperar que sean derivados de dolomitas ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (Appelo y Postma 1993).

Si bien la modelización está orientada a demostrar que podría existir un cemento mezcla de calizas, calcitas magnesianas y dolomitas (CMD), con un predominio probablemente de calcita, dependiendo del tipo de cemento y del sistema considerado (abierto o cerrado) se deberían esperar concentraciones de calcio y magnesio que puedan ser explicadas atendiendo el modelo propuesto. El objetivo principal de la modelización es vincular las concentraciones de calcio y magnesio determinadas mediante los análisis físico químicos de agua en las baterías explotadas en la actualidad, en la Formación Patagonia, con el calcio y magnesio del cemento del rodado patagónico; como ya se explicó, estos iones son disueltos por el agua, durante la recarga directa del acuífero freático las que por la filtración vertical alcanzan la formación mencionada. Debido a la complejidad de trabajar con calcitas magnesianas en la simulación por su condición de soluciones sólidas se opta por modelizar el agua de filtración vertical con dos potenciales representantes del cemento, calcita y dolomita. El proceso de análisis realizado a continuación se ejecutó atendiendo el diagrama propuesto en el modelo hidroquímico (Figura 10).

Constantes de equilibrio empleadas para el cálculo

$$K_H = [H_2CO_3^*] / P_{CO_2} = 10^{-1.5} \quad \text{a } 25^\circ\text{C (ec.12)}$$

$$K_1 = [H^+] \times [HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] = 10^{-6.3} \quad \text{a } 25^\circ\text{C (ec.13)}$$

$$K_2 = [H^+] \times [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = 10^{-10.3} \quad \text{a } 25^\circ\text{C (ec.14)}$$

$$K_{dol} = 10^{-16.9}$$

Solubilidad de las calcitas magnesianas

Las experiencias realizadas con calcitas altas en magnesio en agua destilada, muestran que inicialmente las concentraciones de Ca^{2+} y el Mg^{2+} se incrementan de acuerdo a una solución congruente, sin embargo después de un tiempo la concentración de Ca^{2+} comienza caer. Esta situación se debería aparentemente a la formación de calcita magnesiana con un menor contenido de magnesita que precipitan, por lo que a su vez el agua se enriquece en Mg^{2+}

Esto trae aparejado un precipitado menos soluble. Estos experimentos han demostrado que es prácticamente imposible conocer la solubilidad de las calcitas magnesianas por que estas cambian su composición durante el proceso de disolución, si no se tiene información sobre la composición inicial de las calcitas magnesianas. La conclusión más importante de este ensayo es que las calcitas

magnesianas con un menor contenido de carbonato de magnesio son mas estables (Stumm y Morgan 1996).

El producto de solubilidad estequiométrico de las calcitas magnesianas estaría dado por la expresión siguiente:

$$IAP_{Mg- Calcita} = [Ca^{2+}]^{(1-x)} \times [Mg^{2+}]^x \times [CO_3^{2-}]$$

Esta expresión muestra la complejidad para poder determinar el producto de actividad iónica.

4.10 Esquema de la modelización

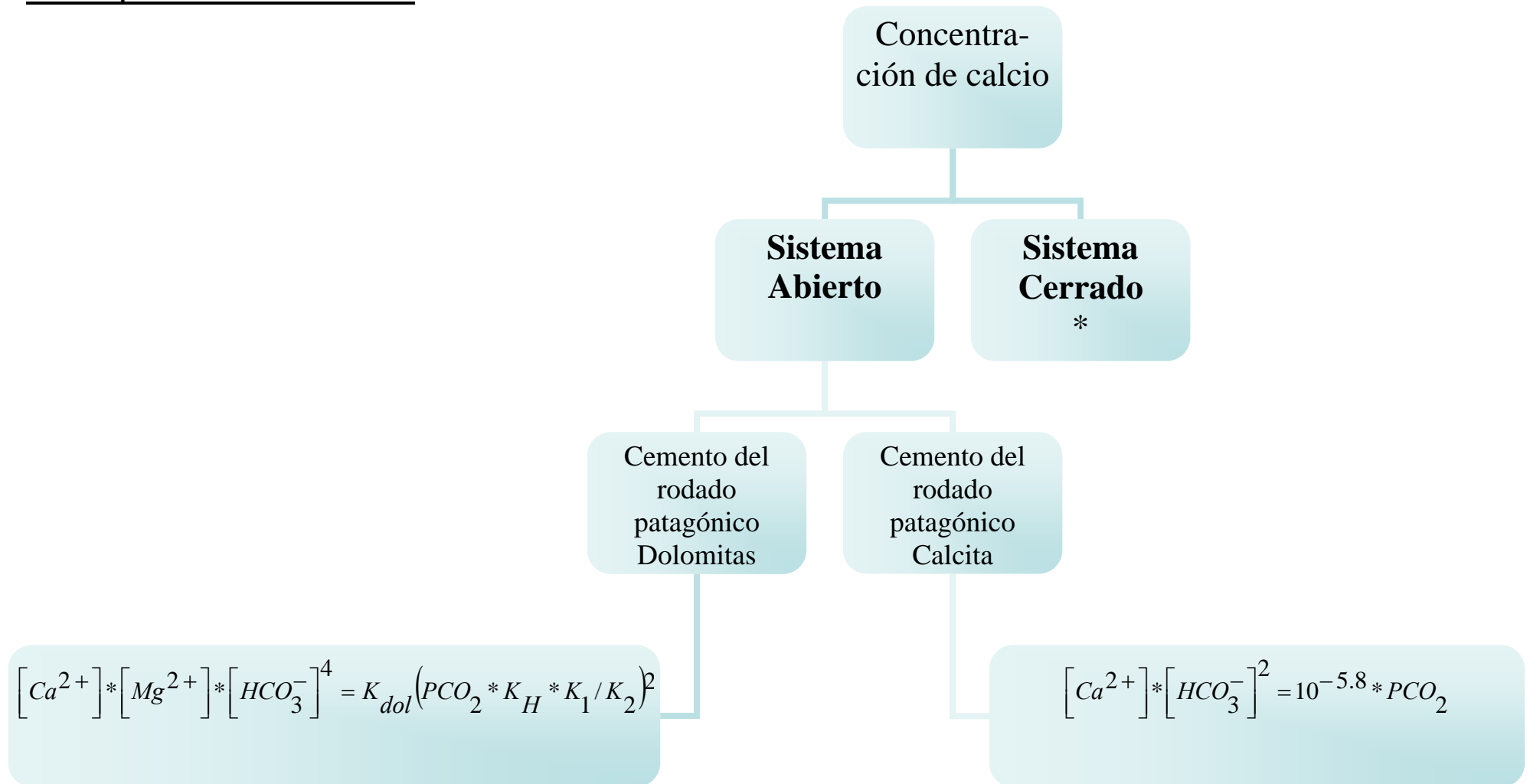


figura 39. Resumen de ecuaciones planteadas considerando el sistema abierto y cerrado

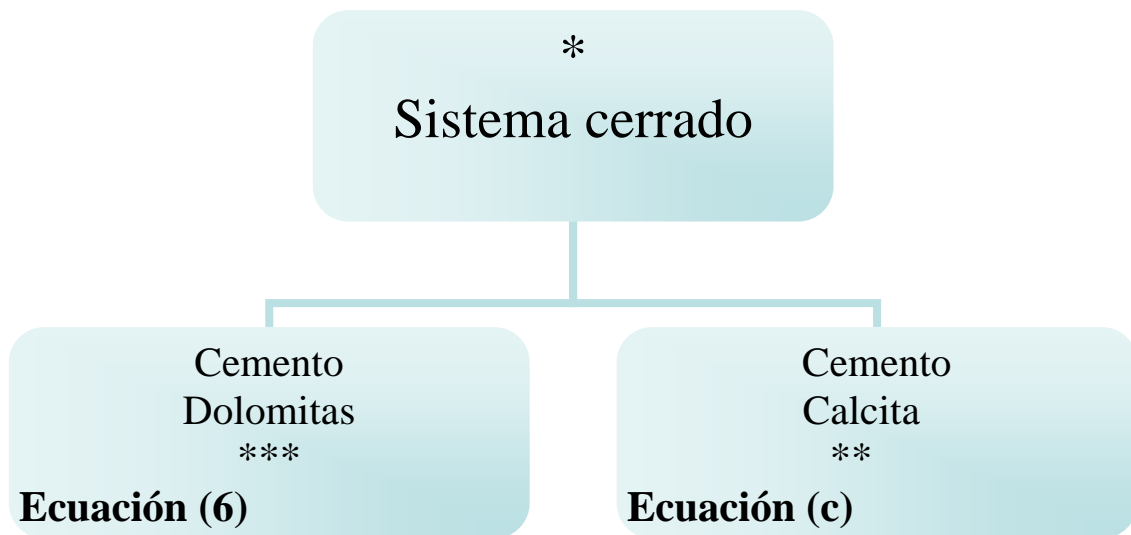


figura 39. Resumen de ecuaciones planteadas considerando el sistema abierto y cerrado

Cemento calcita (**)

Si el pH es menor a nueve (9) se pueden despreciar los carbonatos

$$m_{HCO_3^-} + 2m_{CO_3^{2-}} = 2m_{Ca^{2+}} \quad (\text{electroneutralidad}) \quad (a)$$

$$m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}} = m_{Ca^{2+}} + (\Sigma CO_2)_{root} \quad (\text{Balance masa}) \quad (b)$$

Diferencia (b-a)

$$m_{Ca^{2+}} = (\Sigma CO_2)_{root} + m_{CO_3^{2-}} \quad (c)$$

Cemento Dolomitas (***)

$$m_{Ca^{2+}} = m_{Mg^{2+}} = \frac{1}{4} m_{HCO_3^-} \quad (\text{ec.7})$$

El esquema presentado arriba resume las ecuaciones utilizadas para el cálculo de concentraciones de calcio en sistemas abiertos y cerrados; estas ecuaciones serán las utilizadas, más adelante, para modelizar el calcio en el acuífero.

4.11 Ajuste entre lo observado (laboratorio) y modelizado en un sistema abierto y cerrado

Hipótesis: disolución de calcita

Sistema cerrado (MEIII, MEII, MEI, CQ)

Debido a las grandes diferencias entre lo observado y modelizado que se dan en todas las baterías, se descarta mediante un análisis exploratorio la posibilidad que el cemento se trate solamente de calcita y el sistema sea cerrado a modo de ejemplo se grafican los valores obtenidos para CQ esta observación puede realizarse para todas las baterías.

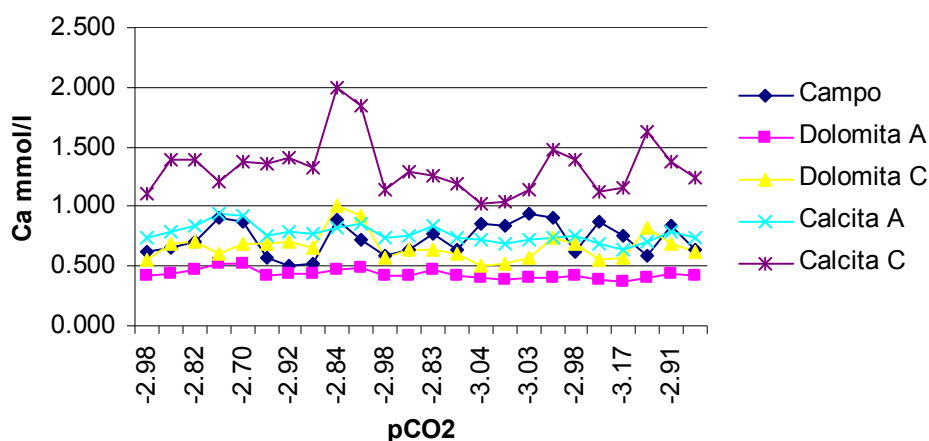


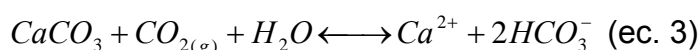
figura 41 variación de calcio en CQ (mmol/l) considerando el sistema abierto y cerrado con un cemento de calcita y dolomita.

MEIII

Hipótesis: disolución de calcita

Sistema abierto

Reacciones



En un sistema abierto la presión de CO_2 es constante; este óxido reaccionará con la calcita hasta que se alcance el equilibrio, el anhídrido que ingresa es originado en la atmósfera, la respiración de la edafofauna y la degradación de materia orgánica del suelo (Appelo y Postma 1993).

El calcio y el bicarbonato disueltos en el agua, luego de lavar el cemento, se infiltra hasta el acuífero freático y por filtración vertical alcanza la formación Patagonia, determinando de esta forma las concentraciones de calcio, magnesio y bicarbonato en el agua subterránea.

Hipótesis Disolución de calcita

Sistema abierto

Reacciones

TABLA 13 a

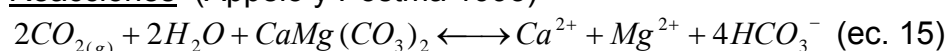
MMOL/L CALCIO LABORATO RIO \bar{x}	MMOL/L CALCIO CEMENTO CALCITA SISTEMA ABIERTO
0.398	0.79
0.400	0.78
0.290	0.75
0.407	0.75

Tabla 12 a. Muestra las concentraciones promedios de calcio en mmol/l, determinados por métodos analíticos según técnicas estándar de la batería MEIII y los valores de calcio modelizados, asumiendo un cemento del rodado patagónico de calcita, bajo condiciones de un sistema abierto; para el cálculo de las concentraciones se utilizan las ecuaciones de la figura 39

Hipótesis Disolución de dolomita

Sistema cerrado

Reacciones (Appelo y Postma 1993)



$$K_{dol} = 10^{-16.9} \text{ a } 10^\circ C$$

TABLA 13b

MMOL/L CALCIO LABORATO RIO \bar{x}	MMOL/L CALCIO CEMENTO DOLOMITA SISTEMA CERRADO
0.398	0.925
0.400	0.970
0.290	1.077
0.407	1.007

Tabla 12 b. Muestra las concentraciones promedios de calcio en mmol/l, determinados por métodos analíticos según técnicas estándar de la batería MEIII y los valores de calcio modelizados, asumiendo un cemento del rodado patagónico de dolomita, bajo condiciones de sistema cerrado; para el cálculo de las concentraciones se utilizan las ecuaciones de la figura 39

Hipótesis Disolución de dolomita

Sistema abierto

Reacciones

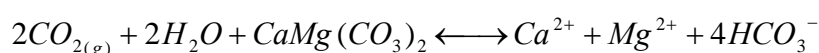


TABLA 13c

MMOL/L CALCIO LABORATO RIO \bar{x}	MMOL/L CALCIO CEMENTO DOLOMITA SISTEMA ABIERTO
0.398	0.445
0.400	0.439
0.290	0.421
0.407	0.423

Tabla 12 c. Muestra las concentraciones promedio de calcio en mmol/l, determinados por métodos analíticos según técnicas estándar de la batería MEIII y los valores de calcio modelizados, asumiendo un cemento del rodado patagónico de dolomita, bajo condiciones de un sistema abierto; para el cálculo de las concentraciones se utilizan las ecuaciones de la figura 39

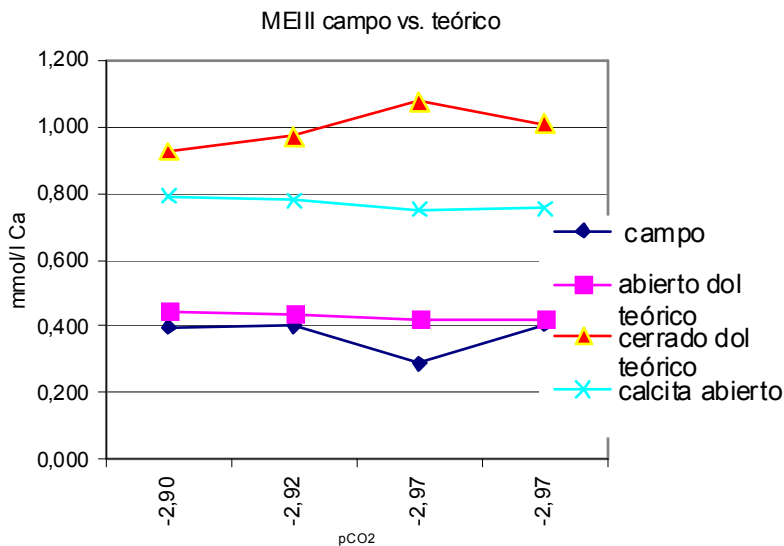


figura 42. Comparación (MEIII) entre lo modelado y los valores de laboratorio (campo) considerando el sistema abierto y cerrado con cemento calcita y dolomita (dol).

De las tres modelizaciones realizadas se observa un buen ajuste con la hipótesis de un carbonato dolomítico y un sistema abierto; el ajuste considerando en el resto de las hipótesis planteadas se aleja considerablemente de los valores observados en el campo.

MEII**Hipótesis Disolución de calcita**
Sistema Abierto**TABLA 14 a**

MMOL/L CALCIO LABORATO RIO \bar{x}	MEII MMOL/L CALCIO CEMENTO CALCITA SISTEMA ABIERTO
0.433	0.704
0.370	0.693
0.327	0.736
0.509	0.727
0.603	0.655
0.580	0.723
0.610	0.687
0.381	0.555
0.360	0.709
0.423	0.685
0.310	0.765

Tabla 13 a. Muestra las concentraciones promedios de calcio en mmol/l, determinados por métodos analíticos según técnicas estándar de la batería MEII y los valores de calcio modelizados, asumiendo un cemento del rodado patagónico de calcita, bajo condiciones de un sistema abierto; para el cálculo de las concentraciones se utilizan las ecuaciones de la figura 39

MEII**Hipótesis: disolución de dolomita**
Sistema cerrado**TABLA 14 b**

MMOL/L CALCIO LABORATO RIO \bar{x}	MMOL/L CALCIO CEMENTO DOLOMITA SISTEMA CERRADO
0.310	0.950
0.327	1.023
0.509	0.810
0.603	0.637
0.370	0.867
0.580	0.695
0.433	0.863
0.360	0.800
0.610	0.650
0.381	0.816
0.423	0.793

Tabla 13 b. Muestra las concentraciones promedios de calcio en mmol/l, determinados por métodos analíticos según técnicas estándar de la batería MEII y los valores de calcio modelizados, asumiendo un cemento del rodado patagónico de calcita magnesiana, bajo condiciones de un sistema cerrado; para el cálculo de las concentraciones se utilizan las ecuaciones de la figura 39

MEII

Hipótesis: disolución de dolomita

Sistema abierto

TABLA 14 c

MMOL/L CALCIO LABORATORIO \bar{x}	MMOL/L CALCIO CEMENTO DOLOMITA SISTEMA ABIERTO
0.310	0.430
0.327	0.413
0.509	0.408
0.603	0.368
0.370	0.389
0.580	0.406
0.433	0.396
0.360	0.398
0.610	0.386
0.381	0.312
0.423	0.385

Tabla 13 c. Muestra las concentraciones promedio de calcio en mmol/l, determinados por métodos analíticos según técnicas estándar de la batería MEII y los valores de calcio modelizados, asumiendo un cemento del rodado patagónico de dolomita, bajo condiciones de un sistema abierto; para el cálculo de las concentraciones se utilizan las ecuaciones de la figura 39

MEII campo vs teórico

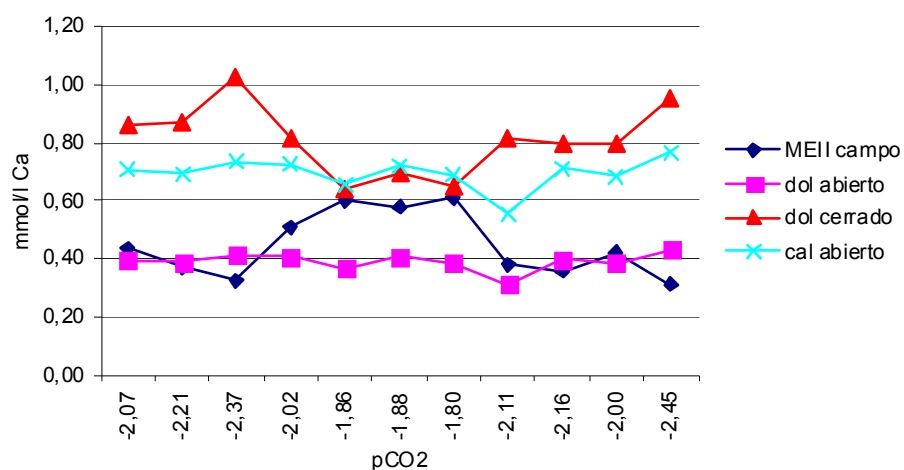


figura 43.Comparación (MEII) entre lo modelado y los valores de laboratorio (campo) considerando el sistema abierto y cerrado con cemento calcita (cal) y dolomita (dol)

De las tres modelizaciones realizadas el mejor ajuste se da en un sistema abierto cuando el cemento considerado es dolomita.

MEI

Hipótesis: disolución de calcita
Sistema abierto

TABLA 15 a

MMOL/L CALCIO LABORATO RIO \bar{x}	MMOL/L CALCIO CEMENTO CALCITA MODELADO ABIERTO
0.44	0.48
0.56	0.49
0.41	0.48
0.58	0.49
0.43	0.47
0.55	0.49
0.34	0.53
0.56	0.48
0.40	0.54

Tabla 14 a. Muestra las concentraciones promedios de calcio en mmol/l, determinados por métodos analíticos según técnicas estándar de la batería MEI y los valores de calcio modelizados, asumiendo un cemento del rodado patagónico de calcita, bajo condiciones de un sistema abierto; para el cálculo de las concentraciones se utilizan las ecuaciones de la figura 39

MEI

Hipótesis: disolución de dolomita
Sistema cerrado

TABLA 15 b

MMOL/L CALCIO LABORATO RIO \bar{x}	MMOL/L CALCIO CEMENTO CALCITA MODELADO CERRADO
0.44	0.69
0.56	0.70
0.41	0.78
0.58	0.68
0.43	0.67
0.55	0.73
0.34	0.82
0.56	0.73
0.40	0.85

Tabla 14 b. Muestra las concentraciones promedios de calcio en mmol/l, determinados por métodos analíticos según técnicas estándar de la batería MEI y los valores de calcio modelizados, asumiendo un cemento del rodado patagónico de dolomita, bajo condiciones de un sistema cerrado; para el cálculo de las concentraciones se utilizan las ecuaciones de la figura 39

MEI

Hipótesis: disolución de dolomita

Sistema abierto

TABLA 15 c

MMOL/L CALCIO LABORATO RIO \bar{x}	MMOL/L CALCIO CEMENTO: DOLOMITA MODELADO ABIERTO
0.44	0.41
0.56	0.42
0.41	0.41
0.58	0.42
0.43	0.40
0.55	0.42
0.34	0.46
0.56	0.41
0.40	0.46

Tabla 14 c. Muestra las concentraciones promedios de calcio en mmol/l, determinados por métodos analíticos según técnicas estándar de la batería MEI y los valores de calcio modelizados, asumiendo un cemento del rodado patagónico de dolomita, bajo condiciones de un sistema abierto; para el cálculo de las concentraciones se utilizan las ecuaciones de la figura 39

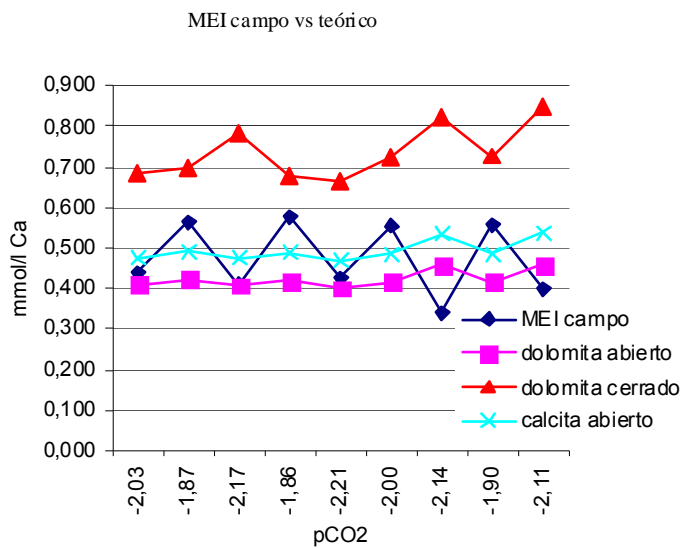


figura 44. Comparación (MEI) entre lo modelado y los valores de laboratorio considerando el sistema abierto y cerrado con cemento calcita y dolomita.

Se puede apreciar que tanto el mineral dolomita y calcita bajo condiciones de un sistema abierto acompañan las variaciones observadas en el campo (laboratorio).

CQ

Hipótesis: disolución de calcita
Sistema abierto

TABLA 16 a

MMOL/L CALCIO LABORAT O RIO \bar{x}	MMOL/L CALCIO CEMENTO CALCITA MODELADO ABIERTO
0.63	0.74
0.66	0.79
0.71	0.84
0.91	0.94
0.88	0.92
0.57	0.75
0.50	0.78
0.53	0.77
0.89	0.83
0.72	0.86
0.58	0.74
0.63	0.76
0.77	0.83
0.64	0.74
0.86	0.71
0.84	0.69
0.94	0.72
0.91	0.73
0.63	0.75
0.87	0.70
0.75	0.64
0.59	0.71
0.85	0.79
0.64	0.74

Tabla 15 a. Muestra las concentraciones promedios de calcio en mmol/l, determinados por métodos analíticos según técnicas estándar de la batería CQ y los valores de calcio modelizados, asumiendo un cemento del rodado patagónico de calcita, bajo condiciones de un sistema abierto; para el cálculo de las concentraciones se utilizan las ecuaciones de la figura 39

CQ*Hipótesis: disolución de dolomita**Sistema cerrado***TABLA 16 b**

MMOL/L CALCIO LABORATORIO \bar{x}	CALCIO CEMENTO: DOLOMITA MODELADO CERRADO MMOL/L
0.63	0.553
0.66	0.695
0.71	0.700
0.91	0.600
0.88	0.687
0.57	0.680
0.50	0.702
0.53	0.660
0.89	1.000
0.72	0.922
0.58	0.567
0.63	0.642
0.77	0.632
0.64	0.598
0.86	0.510
0.84	0.518
0.94	0.572
0.91	0.742
0.63	0.693
0.87	0.560
0.75	0.576
0.59	0.816
0.85	0.688
0.64	0.624

Tabla 15 b. Muestra las concentraciones promedios de calcio en mmol/l, determinados por métodos analíticos según técnicas estándar de la batería CQ y los valores de calcio modelizados, asumiendo un cemento del rodado patagónico de dolomita, bajo condiciones de un sistema cerrado; para el cálculo de las concentraciones se utilizan las ecuaciones de la figura 39

CQ

Hipótesis: disolución de dolomita
Sistema abierto

TABLA 16 c

MMOL/L CALCIO LABORATORIO \bar{x}	MMOL/L CALCIO CEMENTO DOLOMITA MODELADO ABIERTO
0.63	0.42
0.66	0.44
0.71	0.47
0.91	0.53
0.88	0.52
0.57	0.42
0.50	0.44
0.53	0.43
0.89	0.47
0.72	0.48
0.58	0.42
0.63	0.43
0.77	0.47
0.64	0.42
0.86	0.40
0.84	0.39
0.94	0.40
0.91	0.41
0.63	0.42
0.87	0.39
0.75	0.36
0.59	0.40
0.85	0.44
0.64	0.42

Tabla 15 c. Muestra las concentraciones promedios de calcio en mmol/l, determinados por métodos analíticos según técnicas estándar de la batería CQ y los valores de calcio modelizados, asumiendo un cemento del rodado patagónico de dolomita, bajo condiciones de un sistema abierto; para el cálculo de las concentraciones se utilizan las ecuaciones de la figura 39

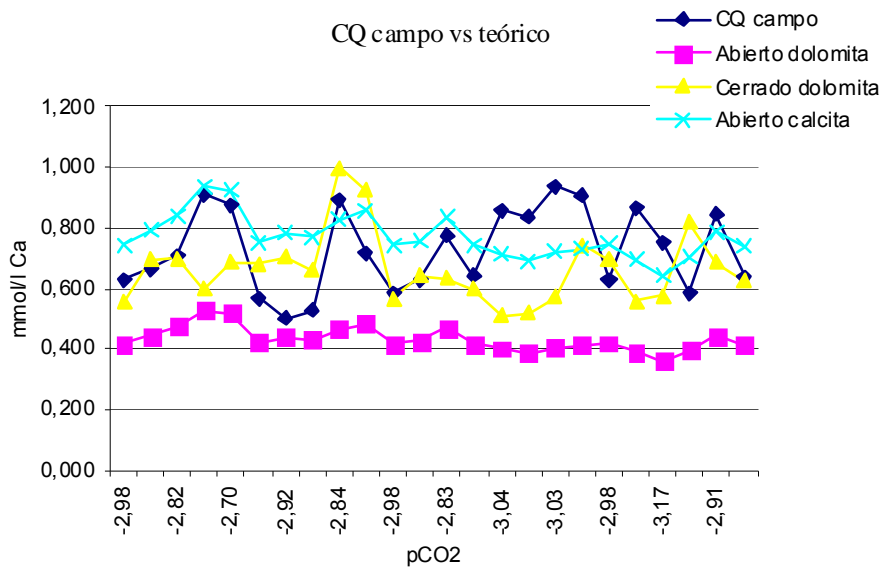


figura 45. Comparación (CQ) entre lo modelado y los valores de laboratorio considerando el sistema abierto y cerrado con cemento calcita y dolomita

Tanto dolomita como calcita poseen una media aritmética próxima al valor de campo; la dolomita en condiciones de sistema cerrado no detalla las variaciones medidas, mientras que la calcita bajo condiciones de sistema abierto describe mejor las oscilaciones de la curva.

4.12 Comprobación De Diferencias Estadísticas

Las sutiles diferencias que se observan entre el resultado analítico (laboratorio) y lo modelado requieren de una metodología estadística que permita confirmar diferencias significativas, mediante un test t de muestras apareadas, un tipo de estudio que es posible en casos donde una misma unidad de análisis es sometida a dos niveles distintos de tratamiento (Perez. 2003).

A continuación se presentan las hipótesis y los resultados del test para cada una de las baterías (Ruiz 1997):

4.12.1 Hipótesis planteadas

$$H_o : \mu_A - \mu_B = 0$$

$$H_a : \mu_A - \mu_B \neq 0$$

4.12.2 Resultados del Test datos apareados

TABLA 17

Meseta espinosa III

MEIII Estadísticos de muestras relacionadas

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. de la media
Par 1	LABORATORIO	.3750	4	.05686	.02843
	MEIIIMODELIZADOCALCITA A	.7675	4	.02062	.01031

Prueba de muestras relacionadas

		Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)	
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia			Desviación típ.	Error típ. de la media	
					Superior	Inferior				
Par 1	LABORATORIO – MEIIIMODELIZADOCALCITA A	-.39250	.04992	.02496	-.47193	-.31307	15.726	3	.001	

MEIII Estadísticos de muestras relacionadas

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. de la media
Par 1	LABORATORIO	.3738	4	.05597	.02798
	MEIIIMODELIZADODOLOMITA A	.4320	4	.01183	.00592

Prueba de muestras relacionadas

		Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)	
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia			Desviación típ.	Error típ. de la media	
					Superior	Inferior				
Par 1	LABORATORIO – MEIIIMODELIZADODOLOMITA A	-.05825	.05025	.02512	-.13821	-.02171	-2.318	3	.103	

MEIII Estadísticos de muestras relacionadas

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. de la media
Par 1	LABORATORIO	.3738	4	.05597	.02798
	MEIIMODELIZADODOLOMITA C	.9948	4	.06427	.03214

Prueba de muestras relacionadas

		Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)	
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia			Desviación típ.	Error típ. de la media	
					Superior	Inferior				
Par 1	LABORATORIO – MEIIMODELIZADODOLOMITA C	-.62100	.11465	.05733	-.80343	-.43857	-10.833	3	.002	

Meseta espinosa II

MEII Estadísticos de muestras relacionadas

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. de la media
Par 1	LABORATORIO	.4460	11	.11145	.03360
	MEIIMODELIZADOCALCITA A	.6945	11	.05480	.01652

Prueba de muestras relacionadas

		Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)	
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia			Desviación típ.	Error típ. de la media	
					Superior	Inferior				
Par 1	LABORATORIO – MEIIMODELIZADOCALCITA A	-.24845	.13053	.03936	-.33614	-.16076	-6.313	10	.000	

MEII Estadísticos de muestras relacionadas

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. de la media
Par 1	LABORATORIO	.4460	11	.11145	.03360
	MEIIMODELIZADODOLOMITA A	.3901	11	.03069	.00925

Prueba de muestras relacionadas

		Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)	
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia				Desviación típ.	Error típ. de la media
					Superior	Inferior				
Par 1	LABORATORIO - MEIIMODELIZADODOLOMITA A	.05591	.11944	.03601	-.02433	.13615	1.552	10	.152	

MEII Estadísticos de muestras relacionadas

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. de la media
Par 1	LABORATORIO	.4460	11	.11145	.03360
	MEIIMODELIZADODOLOMITA C	.8095	11	.11841	.03570

Prueba de muestras relacionadas

		Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)	
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia				Desviación típ.	Error típ. de la media
					Superior	Inferior				
Par 1	LABORATORIO - MEIIMODELIZADODOLOMITA C	-.36345	.22341	.06736	-.51355	-.21336	-5.396	10	.000	

Meseta espinosa I

MEI Estadísticos de muestras relacionadas

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. de la media
Par 1	LABORATORIO	.4744	9	.08833	.02944
	MEIMODELIZADOCALCITA A	.4944	9	.02404	.00801

Prueba de muestras relacionadas

		Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)	
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia				Desviación típ.	Error típ. de la media
					Superior	Inferior				
Par 1	LABORATORIO – MEIMODELIZADOCALCITA A	-.02000	.10198	.03399	-.09839	.05839	-.588	8	.573	

MEI Estadísticos de muestras relacionadas

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. de la media
Par 1	LABORATORIO	.4744	9	.08833	.02944
	MEIMODELIZADODOLOMITA C	.7389	9	.06412	.02137

Prueba de muestras relacionadas

		Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)	
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia				Desviación típ.	Error típ. de la media
					Superior	Inferior				
Par 1	LABORATORIO – MEIMODELIZADODOLOMITA C	-.26444	.13758	.04586	-.37020	-.15869	-5.766	8	.000	

MEI Estadísticos de muestras relacionadas

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. de la media
Par 1	LABORAT	.4744	9	.08833	.02944
	MEIMODELIZADODOLOMITA A	.4233	9	.02179	.00726

Prueba de muestras relacionadas

		Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)	
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia				Desviación típ.	Error típ. de la media
					Superior	Inferior				
Par 1	LABORAT – MEIMODELIZADODOLOMITA A	.05111	.10055	.03352	-.02618	.12840	1.525	8	.166	

Cañadón Quintar

CQ Estadísticos de muestras relacionadas

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. de la media
Par 1	LABORATORIO	.7292	24	.13740	.02805
	CQMODELIZADOCALCITA A	.7696	24	.07117	.01453

Prueba de muestras relacionadas

		Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)	
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia				Desviación típ.	Error típ. de la media
					Superior	Inferior				
Par 1	LABORATORIO – CQMODELIZADOCALCITA A	-.04042	.14236	.02906	-.10053	.01969	-1.391	23	.178	

CQ Estadísticos de muestras relacionadas

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. de la media
Par 1	LABORATORIO	.7292	24	.13740	.02805
	CQMODELIZADODOLOMITA A	.4329	24	.04027	.00822

Prueba de muestras relacionadas

		Diferencias relacionadas					t	gl	Sig. (bilateral)	
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia				Desviación típ.	Error típ. de la media
					Superior	Inferior				

Par 1	LABORATORIO – CQMODELIZADODOLOMITA A	.29625	.13622	.02781	.23873	.35377	10.655	23	.000
-------	--------------------------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	----	------

CQ Estadísticos de muestras relacionadas

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. de la media
Par 1	LABORATORIO	.7292	24	.13740	.02805
	CQMODELIZADODOLOMITA C	.6640	24	.11794	.02407

Prueba de muestras relacionadas

		Diferencias relacionadas				t	gl	Sig. (bilateral)		
		Media	Desviación típ.	Error típ. de la media	95% Intervalo de confianza para la diferencia			Desviación típ.	Error típ. de la media	
					Superior					Inferior
Par 1	LABORATORIO – CQMODELIZADODOLOMITA C	.06513	.18420	.03760	-.01266	.14291	1.732	23	.097	

4.12.3 Resumen de resultados

TABLA 18

Pares	Lugar	Observación
Campo - Dolomita. Abierto.	ME III	Se acepta Ho igualdad de medias
Campo - Dolomita. Abierto.	ME II	Se acepta Ho igualdad de medias
Campo - Dolomita. Abierto.	ME I	Se acepta Ho igualdad de medias
Campo - Calcita. Abierto	ME I	Se acepta Ho igualdad de medias
Campo - Dolomita. Cerrado.	CQ	Se acepta Ho igualdad de medias
Campo - Calcita Abierto.	CQ	Se acepta Ho igualdad de medias

De todos los pares analizados, las baterías MEI y CQ ofrece dos interpretaciones probables, en el caso de MEI, se trata de la batería más cercana a cañadón quintar (IMG 1 ver anexo); queda reflejado que existe influencia del cemento calcita y dolomita bajo condiciones de un sistema abierto. En CQ se observan dos simulaciones contradictorias por un lado que es posible considerar que se trata de un sistema cerrado a la dolomita y por otra parte abierto a la calcita (tabla 17,18).

De acuerdo con estos resultados no existiría ningún inconveniente en considerar al CQ en uno u otro sistema (abierto o cerrado), en este punto es necesario considerar que los resultados estadísticos deben mostrar una coherencia con el modelo

conceptual geológico; si se tiene en cuenta este último aspecto, la hipótesis que se trata de un sistema cerrado no es viable dado que en la descripción geológica se menciona la existencia de recarga autóctona en el acuífero freático, y en el cañadón (descarga del sistema) desaparece el rodado patagónico quedando expuesta la Formación Patagonia (foto 6,7,8,9) en la cual se desarrollan las mayorías de las perforaciones (CFI 1992) (Figuras 2 y 3).

Finalmente se acepta como única posibilidad en CQ la igualdad de medias cuando se comparan los datos (campo – calcita abierto) (tabla 18).

4.13 Síntesis De Resultados

La violación del supuesto, en algunos caso, de normalidad y homoscedasticidad de la varianza (tablas 6, 7 y 8), las características particulares del muestreo y los fines con los que se realizaron todos los análisis físico químicos permitieron concluir que los métodos no paramétricos se ajustan mejor para la comparación de medias; los resultados (tabla 9) y su resumen (tabla 10) admitieron la separación de tres grupos con aguas de características distintas desde el punto de vista de iones mayores, Cañadón Quintar, Meseta Espinosa I y II y finalmente Meseta Espinosa III.

El agua de tipo bicarbonatada sódica predominante en MEIII y clorurada sódica en CQ (figura 9, tabla 11) sumado al hecho de un buen ajuste en el modelo (figuras 11 y 39), (tablas 13-16) , bajo el supuesto de un sistema abierto, describe entre otras cosas, la existencia de una buena permeabilidad vertical y un cemento carbonático mezcla que podría contener dolomita además de calcita y calcitas magnesianas (foto 3). La comparación de las concentraciones de calcio encontrado en el acuífero (laboratorio) con lo determinado por cálculo (modelado), se realiza mediante un test t de muestras apareadas, (tablas 17 y 18) mostrando diferencias significativas en algunos casos.

Las precipitaciones en toda el área infiltran hasta el acuífero freático y por filtración vertical alcanzan la Formación Patagonia, que se suma al flujo subterráneo regional proveniente de una recarga alóctona en las cercanías de la localidad de Las Heras . Toda el agua se configura con los iones propios de la formación circulante entre los que se destacan el ion sulfato y carbonatos.

El acuífero conteniendo yeso, sumada a la filtración vertical, rica en calcio y magnesio proveniente del rodado patagónico, provoca una reacción de dedolomitización dejando como resultado de este proceso iones calcio, magnesio y sulfato (figura 11).

Según este modelo y corroborado en el campo, en general los iones calcio, magnesio y sulfato aumentan hacia la descarga (figuras 6 y 7).

La recarga autóctona en la meseta, sobresatura el acuífero freático en calcita, dolomita y calcitas magnesianas (CMD) y probablemente yeso (Valle 1987), que luego por filtración vertical alcanza la Formación Patagonia (figura 11), lo que determina las concentraciones de calcio (figura 15).

Al desaparecer el rodado patagónico en CQ (foto 6) y sumado la proximidad al mar argentino, el agua de la recarga autóctona se carga en aerosoles ricos en sodio y cloruros (figura 32) que revelan una buena correlación de aerosoles marinos. Así la posterior infiltración con bajos contenidos en calcio y magnesio por la desaparición del cemento, característico del rodado patagónico, da como resultado de la calcitización y la desaparición del cemento disminuye la concentración de calcita, formada en la reacción anterior, que queda de manifiesto por los valores negativos en los índices de saturación de calcita y dolomita.

De esta forma quedan definidas dos áreas delimitadas por una isolinea (figuras 19 y 20) marcada por valores iguales a "0" que circunscribe valores positivos de IS en el área de Meseta Espinosa y negativos en Cañadón Quintar.

La relación Mg/Ca (figuras 23 y 29) refleja una leve tendencia hacia valores bajos dirigidos a la descarga que indican un aumento relativo de calcio respecto al magnesio con un valor promedio cercano a la unidad, característico de aguas dolomíticas (Appelo y Postma 1993)

La relación sulfato / calcio (figura 30 a,b) crece prácticamente el doble hacia la descarga caracterizando un aumento sustancial del anion como resultado del proceso de dedolomitización sumado al hecho que esta especie se incorpora permanentemente al acuífero debido a la presencia de yeso en la formación y probablemente en el cemento del rodado patagónico. El calcio y magnesio se comportan diferente al sulfato ya que también existen en el cemento del rodado patagónico y esta fuente desaparece en el cañadón.

El tipo de agua definida en las distintas baterías, (tabla 11) reflejan la circulación propuesta de oeste a este, el gráfico de isoconductividad de todos los pozos expresa el hecho de una explotación que modifica las mismas (figura 18) marcando de esta forma una tendencia al aumento de este parámetro hacia el centro de las baterías MEI y MEII con un aumento general hacia la descarga.

Del análisis estacional e individual de los índices de saturación de las distintas baterías se destaca el hecho de una tendencia a subsaturarse en invierno y sobresaturarse en verano; se observa además, cuando se estudia la transecta ME CQ, la existencia de una menor saturación en CQ respecto a la meseta que indica una clara concordancia con la desaparición del rodado patagónico y el cemento carbonático (gráfico E1).

En particular la calcita y dolomita adoptan los valores más bajos en invierno mientras que en verano el índice de saturación, en promedio, de este último mineral se acerca a la unidad. La comparación entre estaciones y por batería, se repite el esquema, inviernos subsaturados y veranos sobresaturados (ver anexo gráfico E3-E6).

Así mismo queda reflejado que la meseta está más sobresaturada en calcita y dolomita durante el verano cuando se la compara con CQ. Además en el cañadón es el más subsaturado durante el invierno cuando es contrastado con la meseta (gráfico E2).

Cuando se aplica la ecuación de Brook et al (ec. 11) utilizando la EVT de la zona de recarga 170 mm, para la determinación de la presión de anhídrido carbónico en el suelo, se observa que existe una buena aproximación con lo determinado por cálculo utilizando PHREEQC en el agua bajo estudio. En la figura 24 y tabla 12 se observa que el valor predominante en la zona es de aproximadamente -2.95 en unidades logarítmicas.

La presión parcial de anhídrido carbónico muestra un leve aumento hacia la descarga (figura 31) aunque cuando se comparan las medias los valores tienden a ser los mismos (tabla 12); la mayor presión parcial, en promedio, se ubica en CQ con un valor de -2.68 mientras que la menor presión se encuentra en MEII con un valor de -3.36, esto marca una diferencia superior a 4 veces la presión cuando se compara la máxima y la mínima en atmósferas. Si se asume que las presiones parciales son representativas de las baterías con un ligero aumento hacia la descarga, serviría como criterio para justificar el aumento de calcio hacia la descarga (figura 7c, 15 y 26), por aumento de presión parcial de anhídrido carbónico que se suma a la dedolomitización que es el proceso dominante.

Mediante un test "t" de datos apareados cuando se validan los datos del modelo con los de campo presentado para el ion calcio, se confirma la existencia de un sistema abierto (tabla 17) quedando reflejado en un resumen (tabla 18); de lo observado en la comparación de pares de datos; se destaca que en todos los casos la mejor aproximación del modelo con los datos de campo es cuando se supone un sistema abierto y se considera un cemento dolomítico; esto en apariencia se debe a que la recarga en la meseta se produce a través del rodado, por lo que el acuífero es en realidad semiconfinado, por lo tanto las dos unidades se comportan como un único sistema. La reacción se inicia en los rodados que luego por filtración vertical alcanzan el acuífero explotado determinando el quimismo observado. Esto no queda reflejado claramente en el caso de CQ que muestra dos simulaciones igualmente probables (tabla 18), descartándose la posibilidad que el cemento sea dolomítico y el sistema cerrado ya que como se describió en el cañadón desaparece el rodado patagónico, con el cemento, por lo que es mas probable que el sistema se comporte como un sistema abierto a la calcita como queda expresado.

Esto se explica debido a que el proceso de dedolomitización es predominante en la meseta y no así en el cañadon, por lo que el agua tiende a subsaturarse en calcita (figura 10b y 19), .

Al desaparecer el cemento que es una mezcla no definida (CMD) en el cañadón, el área está menos saturada también en dolomita (figuras 10 y 20) la isoclinea del IS igual a "0" determina claramente las dos zonas mencionadas.

El aumento de calcio hacia la descarga (figuras 6c y 7c) es generado por el proceso de dedolomitización iniciado en la meseta y la disolución de yeso que también explica el aumento de sulfato (figuras 6g, 7b, 13 y 26).

La figura 27 , muestra que a partir de valores superiores a 0.5 mmol/l de calcio, existe una menor tendencia en la caída de concentración de HCO_3 que se interpreta como el comienzo del proceso de subsaturación en calcita en el cañadón, demostrando que el aporte principal de este catión deja de ser el cemento carbonático; justamente, esta sal empieza a actuar como un reactivo límite en el área (Davis y Masten 2005).

Así mismo queda reflejado un punto de corte cercano a una concentración aproximada a 2.5 mmol/l de sulfato y 0.6 mmol/l calcio, una tendencia a mantenerse estable la concentración de carbonato mientras que el sulfato no modifica la tendencia al crecimiento.

El IS del yeso aumenta (figuras 10 a y 28) hasta hacerse asintótico a un valor en el IS de -1.5 y en ningún momento se observa valores que alcancen la saturación en este compuesto.

La tendencia a la disminución del pH hacia la parte más distal de la descarga (figura 25) es un elemento que se suma en la hipótesis de calcitización, dado que tanto el calcio, como el magnesio y el sulfato aumentan hacia la descarga; es de esperarse que exista un fenómeno de complejación de los cationes con los aniones bicarbonato y sulfato, generando una disminución del pH (Appelo y Postma 1993) como resultado de la reacción (ec. 9).

Finalmente se observa una zona donde la aragonita está próxima al equilibrio y la calcita está sobresaturada (figura 19 y 22). Esta situación lógica, debido a los distintos productos de solubilidad, también plantea el interrogante si en la zona existe un proceso de estabilización de las calcitas altas en magnesio en calcitas o aragonita en calcita. Esto podría sumarse al proceso de calcitización modificando la permeabilidad y porosidad del acuífero que deberá ser estudiado en profundidad.

Respecto a los sondeos eléctricos verticales (SEV), se ha podido comprobar que los puntos de resistividad menor del SEV de Cañadón Quintar, coinciden muy

aproximadamente con las profundidades en que se encontraron los niveles acuíferos. Este hecho, que resulta coherente con los fundamentos del método de Sondeos Eléctricos Verticales, permite interpretar que los picos de resistividad menor del SEV Meseta Espinosa indican las profundidades en que pueden esperarse niveles saturados, o acuíferos (Tardivo 2007).

5.1 CONCLUSIONES

1. El análisis estadístico exploratorio y confirmatorio mediante “métodos no paramétricos” de iones mayores reflejó la existencia de tres zonas distintas. Una de ellas, Meseta Espinosa III con un menor contenido de sólidos disueltos totales que el resto, otra de transición Meseta Espinosa I y II y finalmente una zona de descarga, Cañadón Quintar. La modelización basada en el supuesto de que el sistema es abierto y en la presencia de un cemento dolomítico en las baterías MEI, MEII y MEIII y uno calcáreo en CQ, resulta adecuada dado que no existen diferencias significativas entre lo observado y modelizado. El análisis estadístico de iones calcio en MEIII mediante un test t de muestras apareadas pone de manifiesto la existencia de una buena relación entre el calcio calculado y lo determinado por medios analíticos.
2. De esta forma queda definida un agua con características de recarga, Meseta Espinosa III, de tipo bicarbonatada clorurada sódica y en la descarga del sistema , Cañadón Quintar, predominantemente clorurada sulfatada sódica. Entre estos dos tipos de agua fluctúa Meseta Espinosa I y II, comportándose como una zona de transición.
3. Las arenas limosas de la Formación Patagonia permiten el flujo subterráneo regional desde el oeste hacia el sudeste incorporando sulfatos por disolución de yeso, añadiendo en la zona de Meseta Espinosa por filtración vertical, calcio , magnesio, carbonatos y probablemente sulfatos debido al cemento de los rodados patagónicos, que luego de disolverse alcanzan el acuífero .
El análisis de la conductividad marca un escurrimiento con dirección general oeste sudeste.
El modelo hidroquímico diferencia dos zonas, una en la que coexisten dos compuestos importantes que permiten explicar el proceso de calcitización, (Meseta Espinosa) y la otra zona, Cañadon Quintar, donde desaparece gran parte del cemento del rodado patagónico (constituido aparentemente por una mezcla de calcita, dolomita, calcitas magnesianas etc.), que actúa como reactivo límite en el área.

La desaparición del rodado queda confirmada por la observación visual y el análisis del modelo geoelectrico realizado en la meseta y el cañadón así mismo quedó de manifiesto la coincidencia en la profundidad del comportamiento resistivo de los SEV, característico de las capas acuíferas en las dos áreas, ME y CQ.

En la zona de Cañadon Quintar disminuye la reacción de dedolomitización, predominante en la meseta, así el agua rica en sulfato, calcio y magnesio y con una menor alcalinidad inicia su proceso de descarga en el cañadón, la caída del índice de saturación de la calcita hasta alcanzar valores negativos servirían para confirmar la gradual reducción de la calcitización en el cañadón, en este punto las precipitaciones alcanzan rápidamente el acuífero dado que la zona no saturada se ha reducido quedando el acuífero freático en algunos lugares expuesto en forma de pequeñas lagunas.

Finalmente subsiste un agua saturada a sobresaturada en la meseta y subsaturada en calcita y dolomita en el cañadón. Tanto en la meseta como en el cañadon se dan veranos sobresaturados en calcita y dolomita e inviernos subsaturados. En términos relativos las estaciones frías están menos saturadas que las cálidas; probablemente como resultado de una mayor capacidad de disolución de carbonatos en períodos fríos.

Las concentraciones de sodio y cloruros hacia la descarga tendrían en apariencia aumentos de acuerdo a la serie de Chebotarev, aunque no se descarta la existencia de una contribución por aerosoles marinos, que deberá estudiarse con mayor profundidad.

La dilución que se manifiesta en los inviernos, por la disminución de los índices de saturación, podrían estar reflejando la existencia de una recarga durante las estaciones frías.

En el área bajo estudio quedó definida una presión parcial de anhídrido carbónico de -2.95 unidades logarítmicas determinadas mediante cálculo empleando la ecuación de Brook et al, en una clara coincidencia con lo determinado por cálculo en el agua utilizando el código PHREEQC.

4. La información registrada en los últimos años en soportes magnéticos por la empresa provincial de Servicios Públicos Sociedad del Estado ha permitido generar un modelo, cuando se procesa la información con software adecuados. La disponibilidad de un número elevado de análisis (1756 análisis físico químicos revisados) ayuda a describir un comportamiento que no suele observarse con claridad si se examina una menor cantidad de datos. El tipo de procesamiento de la información utilizando herramientas de informática, admite la elaboración de inferencias referentes al comportamiento general de la totalidad del área explotada, como lo es el patrón de comportamiento estacional de los índices de saturación o la frontera de este mismo índice que separa la meseta del cañadón. Este nuevo conocimiento puede ser aplicado al momento de decidir por parte de la institución, sobre las características necesarias del material de cañerías y filtros que son afectados por el tipo de agua circulante o decisiones de manejo del recurso, teniendo en cuenta las actividades antrópicas desarrolladas en superficie.

Agradecimientos

Los análisis físico químicos fueron realizados por el personal de la empresa estatal proveedora de agua y energía, Servicios Públicos Sociedad del Estado (S.P.S.E). (Laboratorio Central) Río Gallegos, Santa Cruz.

Agradecemos al personal del distrito Caleta Olivia, Santa Cruz, Servicios Públicos Sociedad del Estado (S.P.S.E):

Sr. Cadiz José (Supervisor); Fernandez Efraín y Macías Fabián (operarios).

Geólogo Juan José Tardivo Hidroconsultores Austral.

Geólogo Oscar Cabrera. Servicios Públicos Sociedad del Estado (S.P.S.E).

Profesor José Concetti . Universidad Nacional de la Patagonia Austral.

Bibliografía

1

1. Appelo y Parkhurst (2007). User's Guide to PHREEQC —A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations
2. Appelo y Postma. (1993). Geochemistry, groundwater and pollution
3. Brook, G.A., Folkoff, M.E. y Box, E.O.(1983) Earth surface proceedings, 79-88
4. CFI (1986). Provisión de agua a Caleta Olivia. Sistema de Captación Meseta Espinosa 1
5. CFI (1987). Provisión de agua a Caleta Olivia .Batería de Bombeo Meseta Espinosa 2 – Informe Final-
6. CFI (1987). Provisión de agua potable Las Heras. Estudio del Subalveo del Valle del Rio Deseado- Informe Final-
7. CFI (1991). "Geohidrología del área noreste de la provincia de Santa Cruz." Investigaciones Aplicadas.
8. CFI (1992). Provisión de agua a Caleta Olivia provincia de Santa Cruz.
9. CFI, U. N. d. I. P. (1988). Tomo I Geología y geomorfología del Noreste de Santa Cruz
10. Davis. Masten. (2005). Ingeniería y Ciencias Ambientales, Ed Mc Graw Hill. .

11. Deutsch. (1997). Groundwater Geochemistry - Fundamentals and Applications to Contamination.
12. Distel, R. (2006). "Apuntes de clase Maestría en Ciencias Hídricas."
13. E. Custodio, M. R. L. (1992). Hidrología Subterránea, Ed. Omega.
14. Hidroar, S. A. (2008). Estudio Hidrogeológico para el abastecimiento de Agua Potable a la localidad de Pico Truncado (Pcia. Sta. Cruz).
15. Johnson., R.(1990).Estadística Elemental, Grupo editorial Iberoamerica.
16. Martín, M. (2006). Apuntes de Clase Estadística., Maestría en Ciencias Hídricas.
17. Martinez, D. (2005). Apuntes de Clase. Hidroquímica. , Maestría en Ciencias Hídricas.
18. Mendenhall., W. (2002). Estadística Matemática Con Aplicaciones., Thomson.
19. Perez., C. (2003). Técnicas Estadísticas con SPSS., Ed. Pearson Educación , S.A.
20. Ramirez y Calvete. (1989). Geoestadística Aplicaciones a la hidrogeología Subterránea.
21. Reyes Castañeda, Pedro. (1995).Capítulo 6. Diseño de experimentos. Bioestadística Aplicada . Ed. Trillas.
22. Ruiz, J. L. (1997). Curso El Problema estadístico con dos muestras, Universidad Nacional de la Patagonia Austral.
23. Shulz, C.J (1998). Construcción de una base de datos Hidroquímicos Provincia de Santa Cruz. Inédito
24. Tardivo, J. J. (2007). Geoelectrica de Meseta Espinosa y Cañadon Quintar, Hidroconsultores Austral.
25. Toranzos, F. I. (1982). Teoría Estadística y Aplicaciones, Ed. Kapeluz.
26. Valle, C. A. B. H. F. D. (1987). Morfología de las acumulaciones calcareas en algunos paleosuelos de la patagonia oriental (Chubut). Ciencias del Suelo. 5.
27. Stumm y Morgan. (1996). Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons inc.3ed-1022pp

ANEXO

Fotos
foto2



foto 3



foto 4

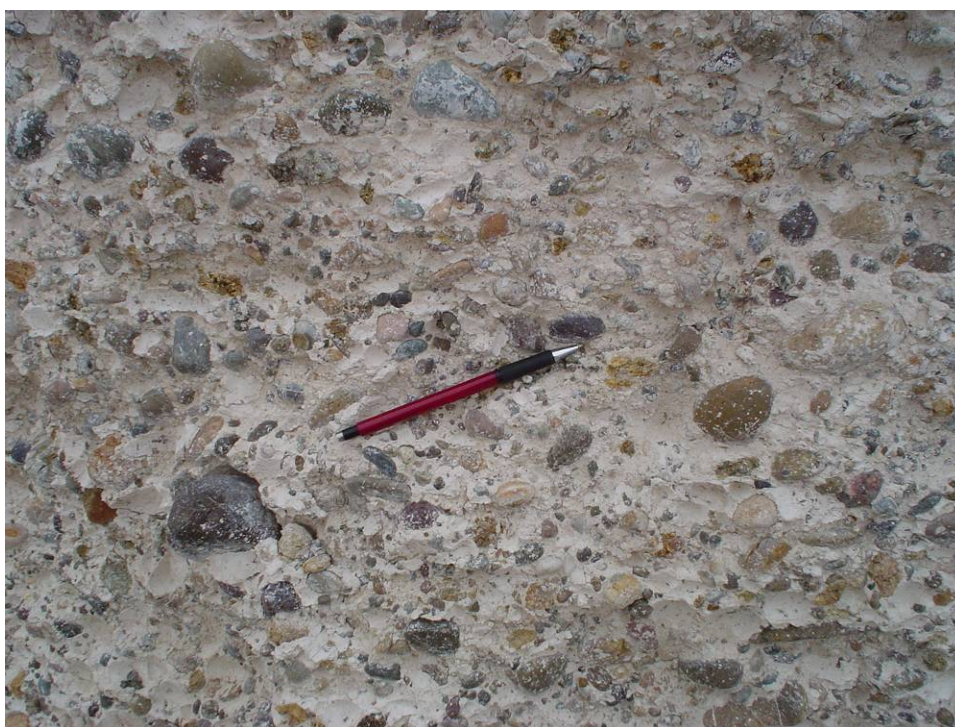


foto 5



foto 6



foto 7



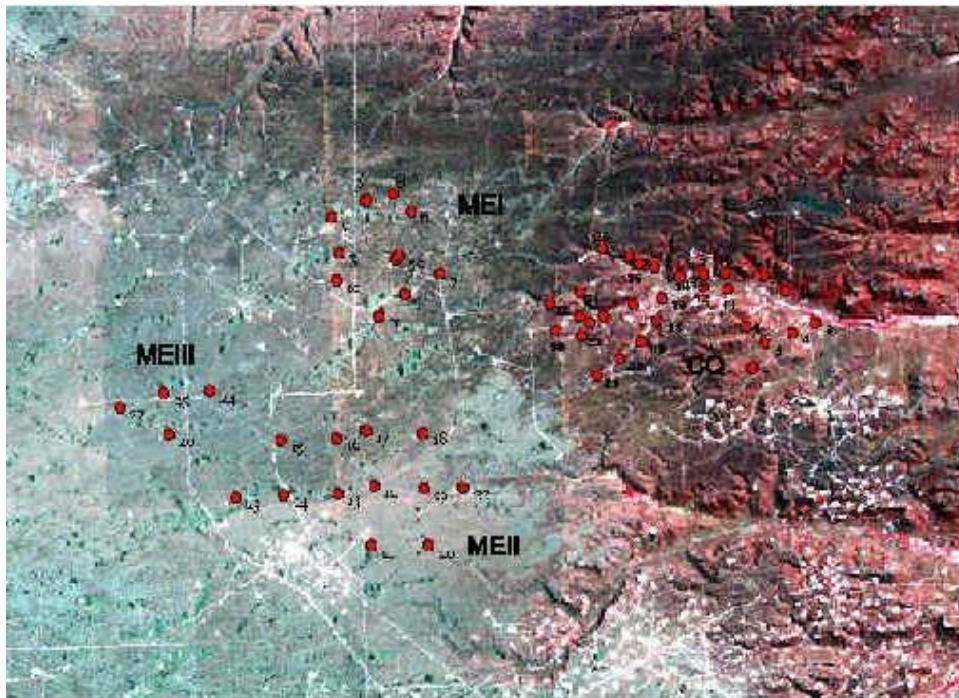
foto 8



foto 9

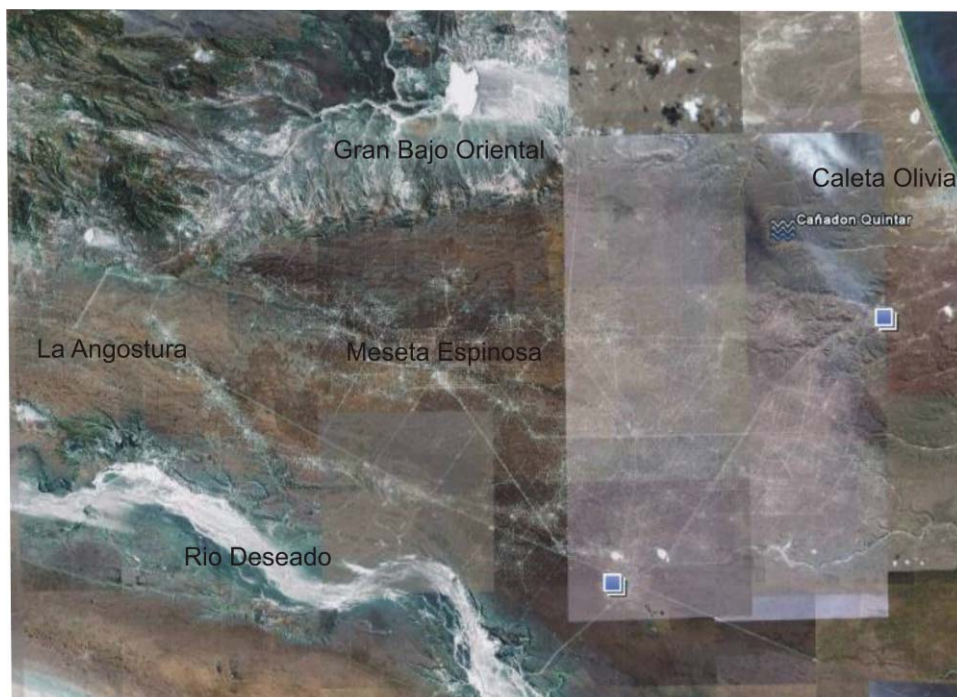


Imagen de la zona de captación Caleta Olivia
IMG 1



Caracterización Hidrogeológica

IMG 2



Gráficos estacionales Meseta Espinosa – Cañadón Quintar

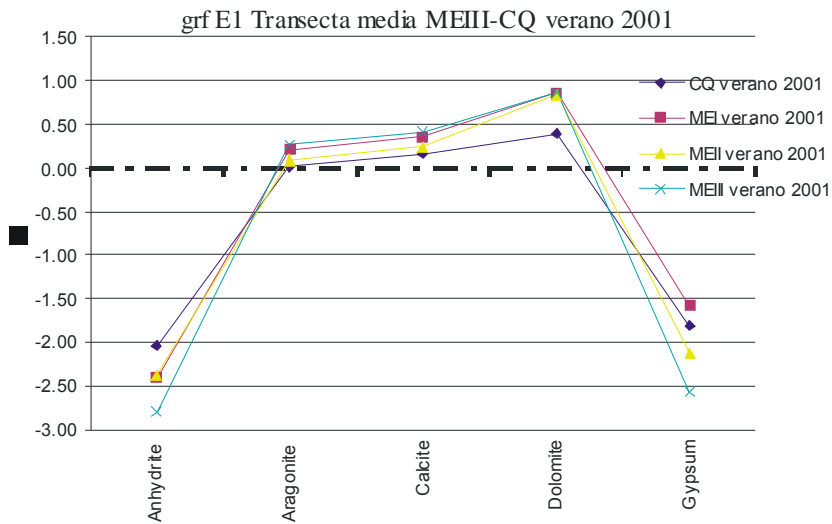


gráfico E1. Se observa en el gráfico la variación de los índices de saturación de las baterías MEI,II,III y CQ en los meses de verano

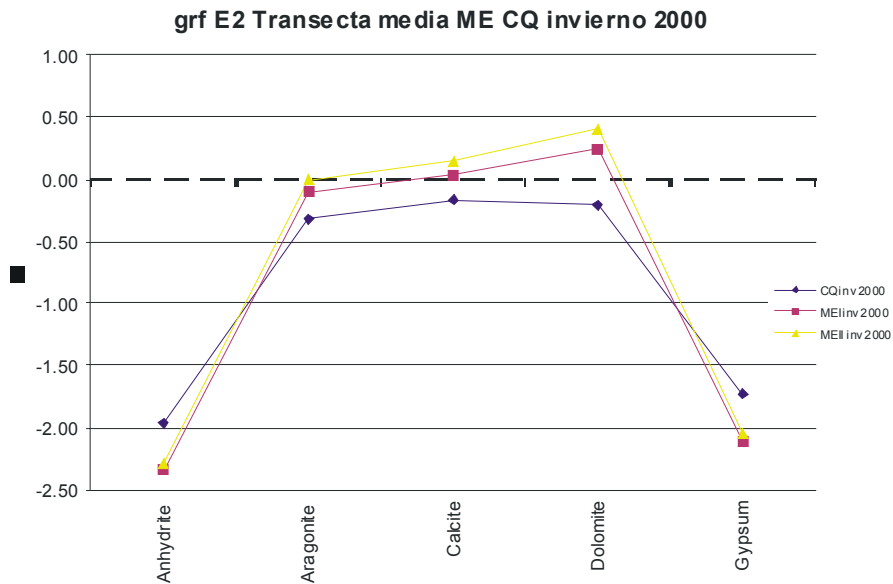


gráfico E2. Se observa en el gráfico la variación de los índices de saturación de las baterías MEI,II y CQ en los meses de invierno

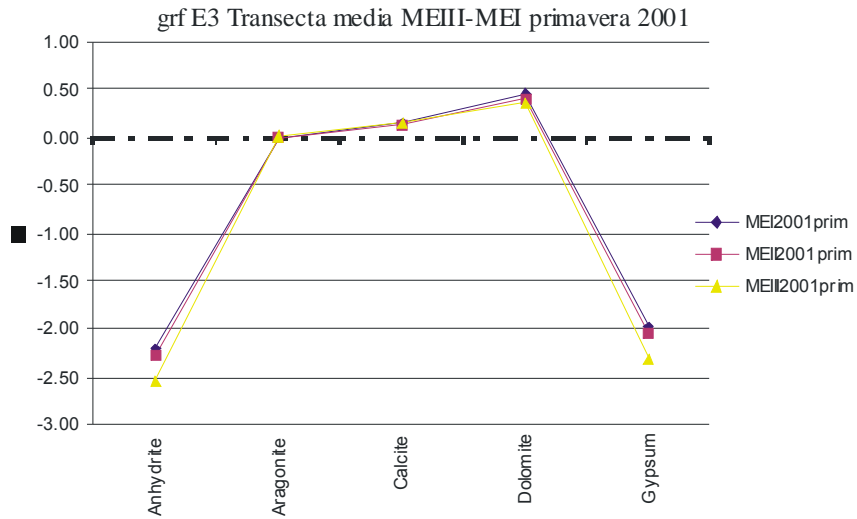


gráfico E3. Se observa en el gráfico la variación de los índices de saturación de las baterías MEI,IIy III en los meses de primavera 2001

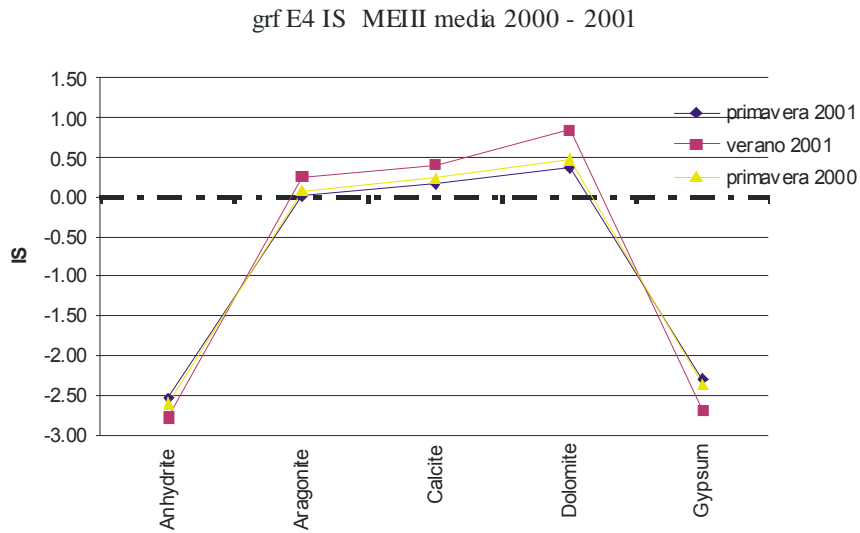


gráfico E4. Se observa en el gráfico la variación de los índices de saturación de la batería MEIII en los meses de primavera y verano de los años 2000 y 2001

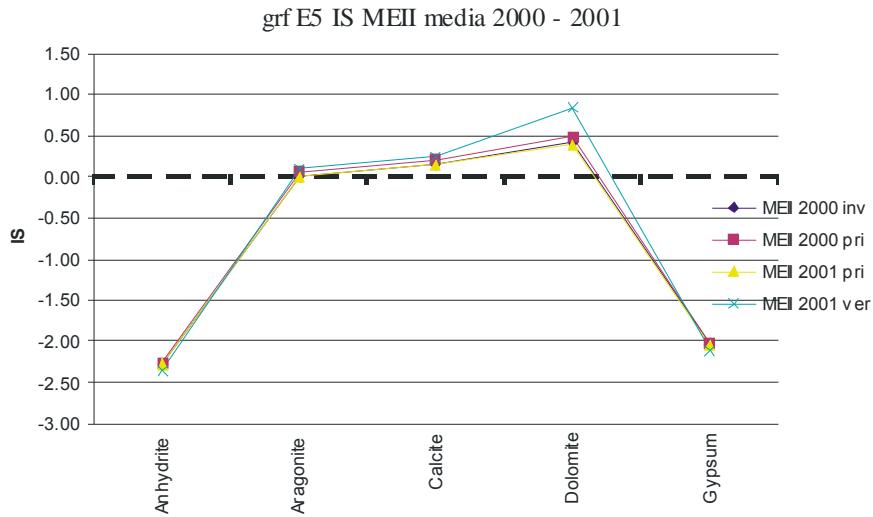


gráfico E5. Se observa en el gráfico la variación de los índices de saturación de la batería MEII en los meses de invierno del año 2000 y primavera y verano 2001

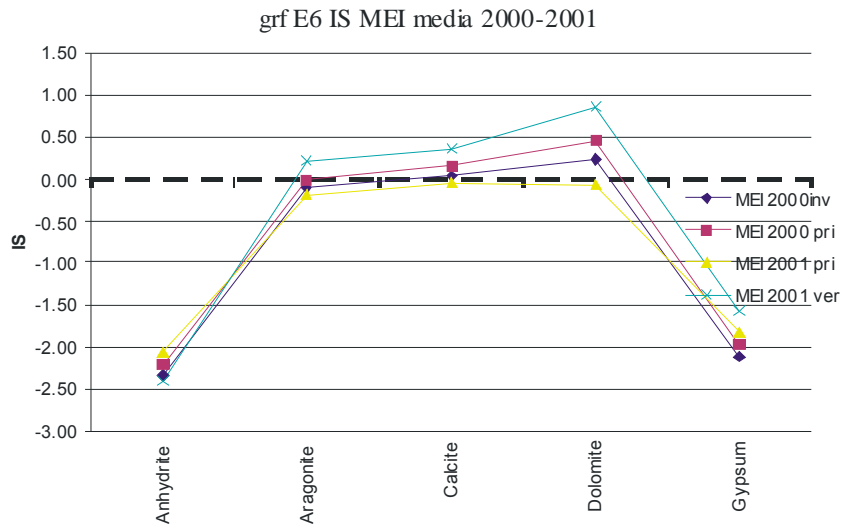


gráfico E6. Se observa en el gráfico la variación de los índices de saturación de la batería MEI en los meses de invierno y primavera del año 2000 y primavera, verano del año 2001

grfE7 IS CQ media 2000 - 2002

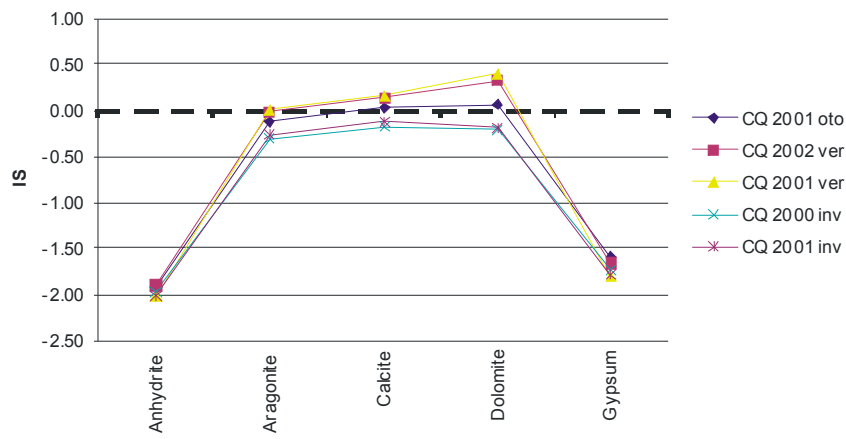


gráfico E7. Se observa en el gráfico la variación de los índices de saturación de la batería CQ en los meses de invierno del año 2000; otoño, invierno y verano 2001 y verano 2002