





APUNTES SOBRE APLICACIONES AMBIENTALES DE LA HIDROGEOQUÍMICA

Compiladores | Dr. Eduardo Eleuterio Mariño Dr. Rodolfo Fernando García

SECRETARÍA DE INFRAESTRUCTURA Y POLÍTICA HÍDRICA CONSEJO HÍDRICO FEDERAL

PLAN NACIONAL FEDERAL DE AGUAS SUBTERRÁNFAS

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO 075/2011
"COMPORTAMIENTO Y EVOLUCIÓN ESPACIO-TEMPORAL DEL ARSÉNICO
EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA REPÚBLICA ARGENTINA"

Universidad Nacional de La Pampa
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires

1 DE SEPTIEMBRE DE 2018







INDICE GENERAL

	4
HIDROGEOQUÍMICA	4
LA HIDROQUÍMICA Y EL CICLO DEL AGUA	4
SUSTANCIAS DISUELTAS	7
CARACTERISTICAS FÍSICAS Y FISICO – QUÍMICAS DEL AGUA	9
CARACTERISTICAS QUÍMICAS DEL AGUA	10
cas. Consistencia de un análisis químico. Tratamiento de datos hidroquímicos: Diagramas	13
OBTENCIÓN Y REPRESENTATIVIDAD DE MUESTRAS DE AGUA	13
TÉCNICAS ANALÍTCAS	17
CONSISTENCIA DE UN ANÁLISIS QUÍMICO	18
TRATAMIENTO DE DATOS HIDROQUÍMICOS	19
JLO 3. Interpretación Hidrogeoquímica. Fundamentos de termodinámica. Principales procesos o cción agua roca. Evolución hidrogeoquímica. Introducción a los códigos hidrogeoquímicos.	
INTERPRETACIÓN HIDROGEOQUÍMICA	29
PRINCIPALES PROCESOS DE INTERACCIÓN AGUA - ROCA	30
EVOLUCIÓN HIDROGEOQUÍMICA	39
INTRODUCCIÓN A LOS CÓDIGOS HIDROGEOQUÍMICOS	
cos usos: parámetros físico-químicos y bacteriológicos. Contaminación. Fuentes de contaminaci aguas superficiales y subterráneas. Hidroquímica y contaminación. Hidroquímica y actividad	ión 43
CALIDAD Y CONTAMINACIÓN DE AGUAS	43
CONTAMINACIÓN	49
HIDROQUÍMICA Y CONTAMINACIÓN	55
HIDROQUÍMICA Y ACTIVIDAD MICROBIOLÓGICA	56
BIBLIOGRAFÍA	63
	CARACTERISTICAS FÍSICAS Y FISICO — QUÍMICAS DEL AGUA CARACTERISTICAS QUÍMICAS DEL AGUA JLO 2. Datos hidroquímicos. Obtención y representatividad de muestras de agua. Técnicas icas. Consistencia de un análisis químico. Tratamiento de datos hidroquímicos: Diagramas químicos y Mapas hidroquímicos. Relaciones iónicas. OBTENCIÓN Y REPRESENTATIVIDAD DE MUESTRAS DE AGUA TÉCNICAS ANALÍTCAS CONSISTENCIA DE UN ANÁLISIS QUÍMICO TRATAMIENTO DE DATOS HIDROQUÍMICOS JLO 3. Interpretación Hidrogeoquímica. Fundamentos de termodinámica. Principales procesos occión agua roca. Evolución hidrogeoquímica. Introducción a los códigos hidrogeoquímicos. INTERPRETACIÓN HIDROGEOQUÍMICA PRINCIPALES PROCESOS DE INTERACCIÓN AGUA - ROCA EVOLUCIÓN HIDROGEOQUÍMICA INTRODUCCIÓN A LOS CÓDIGOS HIDROGEOQUÍMICOS JLO 4. Calidad y contaminación de aguas. Calidad. Criterios y normas de calidad del agua para los usos: parámetros físico-químicos y bacteriológicos. Contaminación. Fuentes de contaminacio aguas superficiales y subterráneas. Hidroquímica y contaminación. Hidroquímica y actividad biológica. CALIDAD Y CONTAMINACIÓN DE AGUAS HIDROQUÍMICA Y CONTAMINACIÓN HIDROQUÍMICA Y ACTIVIDAD MICROBIOLÓGICA HIDROQUÍMICA Y ACTIVIDAD MICROBIOLÓGICA

Índice de Ilustraciones

llustración 1: Ciclo hidrogeoquímico (Escuder et al., 2009)	4
Ilustración 2: Tiempo de contacto en los diferentes sistemas de flujo	6
Ilustración 3: Susceptibilidad a la meteorización de los principales minerales formadores de rocas	7
llustración 4: Muestreadores Kemmerer para aguas superficiales (tomado de Lillo en internet)	13
Ilustración 5: Muestreadores Van Dorn ára aguas superficiales (tomado de Lilllo, en internet).	14
Ilustración 6: Muestreadores para zona no saturada (de izquierda a derecha): Cápsula Porosa y Lisíme	tro. 14
llustración 7: Diseño de pozos de muestreo: a) pozos secuenciales, b) pozos múltiples y c) pozo simple	con
nivel aislado por obturadores (tomado de Lillo en internet)	15
llustración 8: Detalle de funcionamiento de un obturador o packer (tomado de Lillo, en internet). 🔃	15
Ilustración 9: Forma de captación del agua en un pozo totalmente filtrante y en uno puntual (tomado	de
Lillo, en internet)	16
Ilustración 10: Diagrama de Collins	19
Ilustración 11: Diagrama de Torta.	20
Ilustración 12: Diagrama de Schöeller-Berkaloff	20
Ilustración 13: Diagrama de Stiff modificado	21
llustración 14: Diagrama de Piper – Hill – Langelier, con representación de varias muestras	22
Ilustración 15: Diagrama de Piper – Hill – Langelier (campos de tipos de agua)	22
llustración 16: Diagrama de Piper – Hill – Langelier (campos de tipos de agua y su interpretación (Lillo	, en
internet)	23
Ilustración 17: Diagrama Durov	24
Ilustración 18: Diagrama Gibbs.	24
Ilustración 19: Mapa de residuo Seco.	25
Ilustración 20: Diagrama de estabilidad para plagioclasas.	34
Ilustración 21: Diagrama de estabilidad para plagioclasas.	35
llustración 22: Diagramas de estabilidad de los compuestos del nitrógeno a 25 ° C	38
Ilustración 23: Relación Eh/pH para algunos sistemas naturales (Fuente: Técnicas hidrogeoquímicas de	e
Javier Lillo. Modificado de Langmuir, 1997)	39
Ilustración 24: Esquematización de un modelo hidrogeoquímico conceptual.	39
Ilustración 25: Esquema de flujo regional y local en un acuífero	41
llustración 26: Diagrama del Laboratorio de Salinidad de EEUU (Richards, 1954).	47
Ilustración 27: Fuentes de contaminación de aguas subterráneas.	49
Ilustración 28: Ejemplo de contaminación de origen urbano (Foster, 1987)	
Ilustración 29: Contaminación de un acuífero por falta de sistema de cloacas	51
Ilustración 30: Ejemplo de contaminación de origen industrial (Foster, 1987)	52
llustración 31: Contaminación de un acuífero por actividad industrial	
llustración 32: Contaminación por actividad minera (Foster, 1987)	53
llustración 33: Contaminación por actividad agrícola (Foster, 1987).	53
llustración 34: Valores de desviación isotópica de ¹⁵ N en algunos compuestos naturales y artificiales	
(Escuder et al., 2009)	55

Índice de Tablas

Tabla 1: Relación entre la conductividad eléctrica (CE) y el error admisible (custodio y llamas, 1983). 🔃	18
Tabla 2: Significado de las relaciones iónica e información que pueden brindar.	28
Tabla 3: Valores del parámetro a para los iones mayoritarios (Parhurst et al., 1980)	30
Tabla 4: Capacidad de intercambio de algunos materiales (modificado, de Langmuir, 1997)	36
Гabla 5: Secuencia de Chevotareb	40
Tabla 6: Capacidad de intercambio de algunos materiales (modificado, de Langmuir, 1997).	46
[abla 7: Clasificación de agua para riego según la FAO (CE en dS/cm, iones específicos y TSD en mg/l)	48
Tabla 8: Origen de los principales tipos de contaminantes. ((a): Puede incluir componentes industriales	(b):
Puede ocurrir en áreas no industriales; U/R: Urbano/Rural; P/L/D: Puntual, Lineal, Difusa; N: Nutrientes	s, F:
Patógenos Fecales, O: Compuestos Microorgánicos Sintéticos y/o Carga Orgánica, S: Salinidad y M: Me	tales
Pesados). (Modificado de Foster el al., 2003).	50
Гabla 9: Comportamiento de distintos tipos de fertilizantes en el suelo.	54
Tabla 10: Clasificación del tipo de agua en función del Índice de Langelier (LSI).	60

MÓDULO 1. Hidrogeoquímica. Conceptos y alcances. La hidroquímica y el ciclo del agua. Sustancias disueltas. Características físicas y físico – químicas del agua. Características químicas del agua.

1.1. HIDROGEOQUÍMICA

La hidrogeoquímica estudia el flujo de agua como vehículo de transporte de las características físico-químicas, químicas e isotópicas (Custodio, 1991), constituyéndose en una disciplina fundamental para el conocimiento de los ambientes hidrogeológicos, ya que puede informar sobre los procesos naturales y/o las actividades antrópicas que influyen cualitativamente sobre un sistema hídrico. Dicho alcance le otorga un rol relevante en la comprensión de los problemas de calidad y contaminación del agua y también en la definición de algunas características hidrogeológicas (recarga, tiempos de residencia, sistemas de flujo, etc.).

La interpretación hidrogeoquímica requiere estudiar la composición del agua (hidroquímica) e identificar y explicar su distribución espacial y variación temporal. Para ello, se apoya en una amplia gama de herramientas que incluyen representaciones gráficas en diagramas y mapas, cálculo y valoración de relaciones iónicas, análisis de datos termodinámicos, planteo de modelos de balance de masas y, eventualmente, desarrollo de experiencias simples en laboratorio. El producto final de la interpretación hidrogeoquímica es un modelo conceptual que componga una representación simplificada del sistema, donde las variaciones espaciales de la composición del agua se explican a través de un conjunto de procesos modificadores que actúan sobre una solución inicial (p.e: agua de lluvia).

1.2. LA HIDROQUÍMICA Y EL CICLO DEL AGUA

El agua adquiere su configuración química durante su pasaje por los diferentes subsistemas del ciclo del agua. De esta manera, los cambios hidroquímicos son el producto de la interacción del agua con la atmósfera y con las distintas fases minerales presentes en la superficie y las zonas no saturada y saturada.

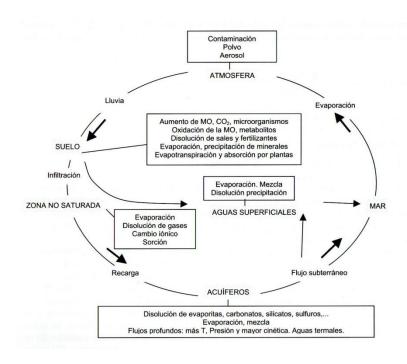


Ilustración 1: Ciclo hidrogeoguímico (Escuder et al., 2009).

La atmósfera le aporta al agua de lluvia diferentes gases (N₂, O₂. vapor de agua, CO₂, etc.), diversos compuestos presentes en el polvo atmosférico y en aerosoles de diversa procedencia. En con zonas de baja urbanización e industrialización, el agua de lluvia presenta mineralización débil, carácter oxidante y acidez moderada (Freeze y Cherry, 1979). La composición del agua de lluvia se asemeja a la del agua de mar muy diluida, al menos en ubicaciones cercanas a la costa. Con la distancia se va modificando porque la influencia del aerosol marino va siendo reemplazada por la del polvo terrígeno, que generalmente es reconocido como fuente de calcio (Drever, 1982) aunque en climas áridos también puede aportar sodio (Nativ et al., 1983). En general, la continentalidad del patrón químico queda reflejada en una más elevada relación de los iones mayoritarios respecto del cloruro.

En la zona no saturada, el agua sufre cambios por varios procesos que ocurren mientras se infiltra hasta alcanzar el nivel freático. Entre ellos se cuenta la concentración por evapotranspiración y el contacto con los gases y la materia mineral y orgánica del suelo.

La composición casi definitiva del agua de recarga proviene de tres marcas químicas (Custodio, 1991):

a) Marca climática: Se debe a la concentración por evapotranspiración del agua lluvia y afecta a todas las sustancias disueltas en el agua, incrementando su concentración por un factor que resulta mayor en zonas áridas. Una forma de calcular este factor consiste en utilizar al ion cloruro como trazador conservativo (Roshental, 1987), con lo cual:

Dónde: FEC es el factor de enriquecimiento de cloruro; Cas es la concentración de cloruro en el agua subterránea (mg/l) y Cp es la concentración de cloruro en el agua de lluvia (mg/l).

b) Marca edafológica: Uno de los procesos involucrados es el aporte de sales depositadas en la zona no saturada provenientes de la evapotranspiración casi total de precipitaciones estivales de poca magnitud, que luego sufren una redisolución parcial por lluvias más cuantiosas. Además, durante la infiltración el agua disuelve CO₂ hasta alcanzar valores de presión parcial de entre 10^{-2,6} y 10^{-2,1} atm, en la parte superior de la zona saturada. Esta disolución se da a partir del gas disponible en el suelo por la respiración de las raíces de las plantas y la oxidación de la materia orgánica, que en las reacciones siguientes está representada por el carbohidrato simple CH₂O (Appelo y Postma, 1993):

$$CH_2O + O_2(g) = H_2O + CO_2(g)$$

 $CO_2(g) + H_2O = H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$

La segunda reacción implica el incremento de bicarbonato y una acidificación del agua que incrementa su reactividad frente a distintas especies carbonatadas y silicatadas.

c) Marca litológica: Resulta de la interacción química entre el agua y los minerales de la fase sólida y puede incluir procesos de disolución de carbonatos e hidrólisis de silicatos y sustancias mineralógicamente amorfas, como vidrio volcánico y sílice biogénico.

Una vez alcanzada la zona saturada, el movimiento del agua (hidrodinámica) difiere significativamente si tiene lugar a través de espacios intersticiales (medios porosos) o fracturas (medios fisurados). En el primer caso, las propiedades hidráulicas están controladas por la textura y estructura del material (forma y tamaño de los clastos, selección, empaquetamiento y grado y tipo de litificación). Además, los esquemas de circulación, especialmente en acuíferos libres, serán diferentes en áreas con relieve ondulado o llano. Esta influencia de la geomorfología, junto con la geología y el clima, sobre el sistema de flujo subterráneo constituye un "ambiente hidrogeológico" (Tóth, 1963).

Cuando el agua de recarga se incorpora al sistema de flujo propio de cada acuífero realiza recorridos muy variables en función de las características de cada uno de ellos. El sistema de flujo refleja la organización espacial del movimiento del agua subterránea y reconoce tres componentes:

- a) local: flujo que ocurre entre áreas de recarga y descarga adyacentes o muy cercanas, con predominio de movimientos verticales.
- b) intermedio: flujo que ocurre entre áreas de recarga y descarga separadas por una o más geoformas.
- c) regional: El agua recorre grandes distancias horizontalmente entre las geoformas principales de un área (o cuenca).

Cada uno de ellos lleva implícitas trayectorias de longitud gradualmente creciente que son recorridas por el agua con una velocidad de flujo que, como surge de la Ley de Darcy, resulta igual a:

$$Vr = Vd / m = k. i$$

Donde Vr y Vd es la velocidad de flujo real y darciana (L/T), respectivamente; m es la porosidad efectiva, K es la conductividad hidráulica (L/T) e i es el gradiente hidráulico.

En consecuencia, los sistemas de flujo más profundos insumen tiempos de contacto mayores, que permiten la ocurrencia de reacciones de cinética más lenta, como la hidrólisis de silicatos.

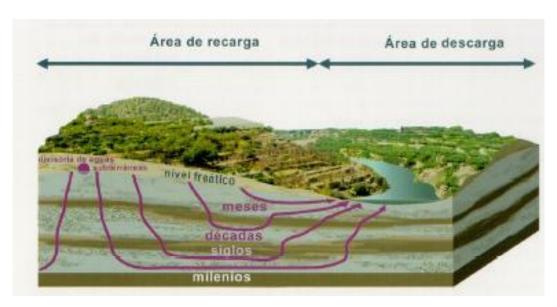


Ilustración 2: Tiempo de contacto en los diferentes sistemas de flujo.

Los cambios de la composición hidroquímica en un acuífero son el producto de la interacción del agua con el material por el que circula, donde juegan un rol fundamental la composición textural y mineralógica de la fase sólida.

La granulometría del material determina la superficie de contacto en relación de proporcionalidad inversa. Si se ejemplifica a partir de 1 m³ de roca fragmentada en cubos de 25 cm de lado (asimilable a grava muy gruesa) la superficie específica resulta de 24 m², en cambio si los cubos fueran de 1 mm de lado (asimilable arena media) aumentaría a 6.000 m². Esta variable, junto con la elevada tensión superficial del agua que le permite establecer un contacto estrecho con la fase sólida, influye en todo tipo de reacciones aunque es más relevante en procesos de adsorción/desorción, como el intercambio catiónico.

La composición de la fase sólida definirá el tipo de meteorización química que dará lugar a la incorporación de solutos al agua subterránea. El carácter marcadamente dipolar de la molécula de agua hace que constituya el disolvente preferencial de aquellas sustancias que pueden disociarse por la ruptura de sus enlaces iónicos (electrolitos). Así, ocurre la **disolución** de diversos iones provenientes de sales halógenas y sulfatos, que componen minerales como Halita, Yeso, Fluorita, Silvita, etc.

En cambio, otros compuestos resultan ser mucho menos solubles o directamente insolubles y su adquisición por el agua requiere procesos químicos más complejos. Algunos minerales relativamente poco soluble como la anhidrita (CaSO₄) se transforman en yeso (CaSO₄.2H₂O), más soluble, mediante la hidratación que consiste en la incorporación de moléculas de agua a la red cristalina de los minerales.

En el caso de la descomposición de silicatos, tienen lugar reacciones de hidrólisis, donde el agua participa como un reactivo más, a partir de su disociación en H⁺ y OH⁻. Este proceso deriva en la solubilización de diversos cationes (Na⁺, K⁺ Ca²⁺, Fe²⁺ y Mg²⁺) y sílice (H₄SiO₄) y origina productos de neoformación como diversos minerales del grupo de las arcillas. Es importante conocer qué silicatos primarios están presentes en el material atacado ya que cada uno de ellos diferirá, no sólo en los iones aportados a la solución, sino en su susceptibilidad a ser descompuesto por el agua, ya que los minerales correspondientes a las primeras etapas de cristalización serán los más lábiles.



Ilustración 3: Susceptibilidad a la meteorización de los principales minerales formadores de rocas.

Una forma particular de hidrólisis es la **carbonatación**, ya que se trata de una reacción de equilibrio reversible, cuya dirección cambia por acción de diversas variables (incorporación o pérdida de CO₂, cambios de presión, temperatura y pH) provocando la disolución o precipitación de minerales carbonáticos (calcita y dolomita).

Los procesos de **oxidación**, que implican el aumento del número de oxidación de una especie química cuando pierde electrones, permiten, por ejemplo, que los sulfuros se incorporen al agua como sulfatos. Algo similar ocurre en la nitrificación, aunque en este caso se trata de un proceso bioquímico, ya que intervienen bacterias (nitrobacter) que desempeñan un rol fundamental.

1.3. SUSTANCIAS DISUELTAS

Las sustancias disueltas en el agua generalmente se presentan en forma iónica, ya sea eléctricamente positiva (cationes) o negativa (aniones), en la mayoría de los casos con una (monovalentes) o dos (divalentes) cargas eléctricas. Menos abundantes son los iones complejos (p.e: CaF^{+} o $Al(OH_{2})_{6}^{3+}$) y las sustancias disueltas en forma molecular neutra, como los gases (CO_{2} y O_{2}) y la sílice (en forma de $H_{4}SiO_{4}^{0}$). Otra parte de las sustancias sólidas en agua se encuentran como coloides o partículas en suspensión, por ejemplo los óxidos de Hierro, Aluminio y Manganeso y la materia orgánica.

La concentración total de cada elemento resulta de la sumatoria de sus distintas especies estables, según las condiciones físico-químicas de la solución. En el caso de los iones libres, dicha especiación puede deberse a su disociación total o parcial (CO₃²⁻ y HCO₃-), o a la coexistencia de iones con diferente estado de oxidación (Arsénico y compuesto del Nitrógeno). Además debe contabilizarse su participación en la formación de iones complejos y pares iónicos.

La concentración de las sustancias disueltas comúnmente se expresan con relaciones de tipo peso/volumen o peso/peso, cuyas unidades más usuales son **miligramos por litro** (mg/l), que indica el peso de los solutos disueltos en un volumen de 1 litro de solución, o **partes por millón** (ppm) que se refiere al peso de los solutos (en mg) disueltos en 1 kg de solución. Para aguas de salinidad moderada, ambas unidades son equivalentes, ya que si la densidad del agua es igual o próxima a 1 g/cm³, el peso de 1 litro de solución es aproximadamente de 1 kg.

Las unidades anteriores no son útiles para realizar ciertos tratamientos de los datos que se basan en concentraciones equivalentes entre los distintos iones, como son la mayoría de los diagramas hidroquímicos y los cálculos termodinámicos. En tales casos deben emplearse expresiones químicas como molaridad (mol/l) que es el número de moles de un soluto disueltos en 1 litro de solución, número de equivalentes (eq/l) que se refiere a la cantidad de equivalentes de un soluto disueltos en 1 litro de solución o actividad. Estas expresiones responden a las siguientes formulaciones:

Número de moles = peso del soluto (g) / peso atómico o molecular del soluto (g)

Número de equivalentes = peso del soluto (g) / peso equivalente (g) Siendo: Peso equivalente (g) = peso atómico o molecular del soluto (g) / valencia

Actividad = γ . molalidad

Dónde: γ es el coeficiente de actividad y molalidad es el número de moles por kg de agua pura.

Se puede deducir que la molaridad y el número de equivalentes son iguales para iones monovalentes. Asimismo, las expresiones molaridad y actividad pueden asumirse equivalentes en soluciones muy diluidas. Convencionalmente, según su concentración relativa, los sólidos disueltos en forma iónica se agrupan en tres clases:

- 1. **lones principales o mayoritarios**: son los que generalmente presentan concentraciones superiores a 10 mg/l y entre ellos se cuentan aniones (cloruro, sulfato y bicarbonato) y cationes (sodio, magnesio y calcio). Es frecuente que el anión carbonato (CO₃²⁻) y el catión potasio (K⁺) también se consideren dentro de esta clase, aunque no siempre alcancen la concentración mínima adoptada. En el caso del nitrato (NO₃⁻), su concentración natural lo ubicaría en el grupo siguiente, aunque por acción antrópica frecuentemente registra valores típicos de los iones principales.
- 2. **lones minoritarios**: son los que generalmente registran concentraciones entre 10 y 0,01 mg/l, situación en la que suele encontrarse los iones carbonato (CO_3^2) , nitrito (NO_2) , amonio (NH_4) , fluoruro (F) y ferroso (Fe^2) .
- 3. **Elementos traza**: se trata por lo general de los denominados "metales pesados" que se presentan en muy baja concentración, como es el caso del Cromo, Cobre, Zinc, Selenio, Vanadio, Uranio, etc. El arsénico constituye un caso especial, ya que si bien se incluye en esta categoría, frecuentemente alcanza concentraciones más elevadas, de origen natural o antrópico, equiparables a los iones menores.

1.4. CARACTERISTICAS FÍSICAS Y FISICO – QUÍMICAS DEL AGUA

Temperatura: Es muy poco variable, ya que depende del gradiente geotérmico, y en consecuencia para muestras obtenidas a profundidades de hasta 100 metros deberían esperarse valores de hasta 3°C por encima de la temperatura media anual del aire. Es un parámetro importante, especialmente cuando la concentración de un gas (p.e: CO₂) influye en la solubilidad de determinadas sustancias (p.e. CaCO₃). Debe medirse durante la toma de la muestra y su estabilización es un indicador de la representatividad de la muestra. La medición puede realizarse con termómetros de mercurio o dispositivos potenciométricos basados en termistores (materiales cuyas propiedades eléctricas varían con la temperatura).

pH: Indica la concentración del ion Hidrógeno en solución pero en relación de proporcionalidad inversa, ya que se expresa como el logaritmo decimal negativo de dicha concentración. En las aguas naturales se mantiene entre 6,5 y 8,5, aunque en situaciones naturales excepcionales puede alcanzar valores extremos de 3 (drenaje ácido) y 11 (acuíferos cársticos). Es una variable reguladora del equilibrio del sistema carbonatado, y consecuentemente de la alcalinidad del agua, y junto con el potencial de óxido-reducción (Eh) define la estabilidad de las especies iónicas. Es fácilmente alterable por lo que su determinación debe hacerse en el momento de la toma de la muestra. La medida más confiable es la que se obtiene con equipos potenciométricos (voltímetros) que detectan la corriente que se establece, a través de un vidrio polarizable, entre dos soluciones con distinta concentración de hidrógeno, que son el agua cuyo pH se quiere conocer y la contenida en el electrodo de referencia.

Total de sólidos disueltos (mg/l): Se obtiene por sumatoria del peso de todas las sustancias disueltas en el agua, sean o no volátiles. En todos los casos es una aproximación al valor verdadero, tanto más fidedigna cuanto más completo sea el análisis de laboratorio, es cuando mayor número de determinaciones se hayan realizado. En sentido amplio, se suele hacer referencia a esta variable con el término "salinidad".

Residuo seco (mg/l): Es el peso del sólido obtenido de la evaporación de un volumen determinado de agua, una vez eliminadas los sólidos en suspensión. No es exactamente igual al total de sólidos disueltos, debido a deshidratación, pérdida de gases, etc.). Sin embargo, se acepta que:

$$TSD = RS + \frac{1}{2} (HCO_3^- + CO_3^{2-})$$

Conductividad eléctrica (μS/cm o mS/cm): Capacidad del agua para conducir la electricidad, como consecuencia de su contenido iónico. Se mide mediante equipos potenciométricos que registran en pasaje de corriente eléctrica a través del agua entre dos electrodos cuya sección y separación son convencionales. La variación de temperatura modifica notablemente la lectura, por lo que la mayoría de los conductímetros realizan una compensación automática a la temperatura de referencia (25 °C). La conductividad eléctrica es directamente proporcional a las variables anteriores y puede igualarse al residuo seco aplicando un coeficiente que debe determinarse empíricamente para cada lugar. Sin embargo puede generalizarse que:

$$CE = 1,4 . RS$$

Alcalinidad (mg/l de CaCO₃): Indica la capacidad de una solución para neutralizar ácidos. El agua se comporta como un sistema buffer o tampón, gracias a la presencia de los iones carbonato y bicarbonato, aunque también contribuyen otros ácidos débiles y orgánicos. El Título Alcalimétrico (TA) mide el consumo de un ácido débil (generalmente ácido nítrico o sulfúrico) necesario para bajar el pH inicial del agua hasta un valor de 8,3, mientras que el Título Alcalimétrico Completo (TAC) hace lo propio hasta lograr un pH de 4,5. Entonces, cuando el pH del agua es menor a 8,3, TA es igual a cero y TAC, multiplicada por 1,22, equivale a la concentración de bicarbonato. Los valores usuales de TAC varían entre 100 y 500 mg/l de CaCO₃, mientras que los de TA pueden llegar a 10 mg/l de CaCO₃.

Dureza (mg/l): Es proporcional a la concentración de los cationes calcio y magnesio, a los que se suma el efecto secundario de algunos iones metálicos (Fe, Mn, Cu, etc.). Se mide por valoración complexométrica con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Se suele diferenciar entre dureza permanente y temporaria, representando esta última la proporción de Ca y Mg que puede combinarse con las especies carbonatadas y precipitar, disminuyendo la dureza total. Las aguas consideradas duras, aquellas que registran valores de dureza total superiores a 300 mg/l, tienden a producir incrustaciones por aumento de temperatura o disminución de presión.

Demanda química de oxígeno (DQO en mg/l): Mide la capacidad del agua para consumir Oxígeno por la presencia de compuestos químicos oxidables (materia orgánica, Fe²⁺, Mn²⁺, NH₄-, etc.) y se valora mediante un agente oxidante fuerte, por lo general dicromato de potasio, en un medio ácido y alta temperatura.

Demanda bioquímica de oxígeno (DBO en mg/l): Es la cantidad de oxígeno que requieren los microorganismos para oxidar (estabilizar) la materia orgánica biodegradable en condiciones aeróbicas. Se mide durante un periodo de incubación de cinco días, durante el cual la muestra se mantiene a temperatura constante (20°C), luego de la siembra de microorganismos y el agregado de una solución de nutrientes para los mismos. Este parámetro, al igual que el anterior, se determina usualmente en aguas superficiales y efluentes de distinto origen y se lo considera un indicador de contaminación.

Oxígeno (O₂) y Dióxido de Carbono (CO₂): Son los dos gases comúnmente presentes en el agua. Su solubilidad, de acuerdo con la Ley de Henry, está en función de su presión parcial (a temperatura constante). La principal fuente de Oxígeno disuelto es la atmósfera. Una fuente indirecta es también el proceso de fotosíntesis. Las pérdidas se deben al consumo para los procesos de oxidación y respiración de los organismos. Su importancia deriva de su capacidad de modificar la solubilidad de compuestos que se encuentran en forma reducida. El Dióxido de Carbono se incorpora al agua en la zona no saturada por respiración de organismos y descomposición de la materia orgánica. Una parte reacciona con el agua para dar ácido carbónico que se disocia parcialmente para dar iones carbonato y bicarbonato. Las pérdidas se deben a reacciones de hidrólisis en sistemas cerrados.

1.5. CARACTERISTICAS QUÍMICAS DEL AGUA

Cloruro (Cl⁻): Si se exceptúan las evaporitas y rocas de origen marino, las rocas por lo común presentan escasa proporción de cloruro. El agua de lluvia puede ser una fuente importante, especialmente en zonas próximas a la costa y cuando se concentra por ET. Es un ion conservativo, lo que le da un carácter de trazador casi ideal. Su concentración en aguas subterráneas es muy variable pero dada la elevada solubilidad de sus sales, pude alcanzar concentraciones muy altas. En salmueras naturales, próximas a la saturación de NaCl, puede llegar a casi 200.000 mg/l. El agua de mar contiene alrededor de 20.000 mg/l. Su presencia en concentraciones elevadas (más de 300 mg/l) es notable en el sabor del agua. Los contenidos elevados son perjudiciales para muchas plantas.

Sulfato (SO_4^2): La disolución de sales sulfatadas (yeso y anhidrita fundamentalmente) representa el aporte más importante. También procede del lavado de terrenos formados en ambiente marino, de la oxidación de sulfuros y de la descomposición de sustancias orgánicas. Está sujeto a procesos de reducción, especialmente en presencia de bacterias y materia orgánica. En aguas dulces, la concentración normal de sulfato puede variar entre 2 y 150 mg/l. En aguas salinas puede llegar a 5.000 mg/l y en salmueras puede alcanzar hasta 200.000 mg/l. Otorga al agua un sabor amargo, puede producir efectos laxantes (asociado a Mg) y perjudica la resistencia de hormigón y cemento.

Bicarbonato (HCO₃⁻) y **Carbonato** (CO₃²⁻): La disolución de CO₂ (atmosférico y edáfico) y de calizas y dolomías son las fuentes principales. Están sujetos a procesos de disolución—precipitación de sales poco solubles con las que el agua alcanza rápidamente una condición de saturación. En aguas con pH inferior a

8,3 la especie carbonatada dominante es el ion bicarbonato, cuya concentración suele variar entre 50 y 400 mg/l, aunque puede alcanzar valores de hasta 800 mg/l. Son responsables de la alcalinidad del agua y limitantes del uso para riego.

Sodio (Na[†]): Es liberado por la meteorización de silicatos y la disolución de rocas sedimentarias de origen marino y depósitos evaporíticos (NaCl). Otra fuente importante la constituye los aportes de agua de mar (intrusión marina). Las sales son altamente solubles pero puede ser adsorbido en arcillas de elevada capacidad de cambio catiónico, que lo intercambian con calcio provocando una disminución de la dureza de las aguas. La presencia de sodio en aguas naturales es muy variable pudiendo alcanzar hasta 100.000 mg/l en zonas evaporíticas; sin embargo, raramente sobrepasa 150 mg/l, en aguas dulces. Determina el peligro de sodificación del agua.

Calcio (Ca²⁺): Participa en la composición de varios minerales petrogenéticos, por lo que está presente en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. En estas últimas aparece como carbonatos (calcita, aragonita y dolomita) o sulfatos (yeso y anhidrita). Los controles de su concentración son el equilibrio carbonático y el intercambio iónico. La concentración varía entre 10 y 250 mg/l, en aguas dulces mientras que en aguas de terrenos yesíferos pueden llegar a 600 mg/l y en salmueras hasta 50.000 mg/l. Junto con el magnesio es responsable de la dureza del agua y produce incrustaciones.

Magnesio (Mg²⁺): Procede de la disolución de rocas carbonatadas (dolomías), evaporitas marinas y de la alteración de silicatos ferromagnesianos. Los procesos de intercambio iónico influyen en su concentración, siendo retenido con preferencia al calcio. En aguas naturales no suele sobrepasar los 40 mg/l. En terrenos calcáreos pueden superar los 100 mg/l y en terrenos evaporíticos pueden alcanzarse valores de 1.000 mg/l. Junto con el calcio es responsable de la dureza del agua y tiene efectos laxantes similares al sulfato.

Potasio (K⁺): Proviene de la meteorización de los feldespatos potásicos y de la solubilización de depósitos de evaporitas. Tiende a ser fijado casi irreversiblemente en procesos de formación de arcillas y de adsorción en la superficie de minerales con alta capacidad de intercambio iónico. En aguas subterráneas no suele sobrepasar los 10 mg/l, a excepción de algunas salmueras. Es un nutriente vital para las plantas.

Nitratos (NO₃⁻) y Nitritos (NO₂⁻): Los compuestos del nitrógeno pueden estar presentes en las aguas subterráneas por la oxidación bacteriana de materia orgánica y la disolución de rocas, lo que ocurre raramente, ya que sólo se presenta como elemento minoritario. El Nitrógeno puede aparecer en forma de NH₃, NH₄⁺ que, por oxidación, pueden transformarse en NO₂⁻ y, finalmente en NO₃⁻ que es la forma más usual y estable. Los procesos de oxidación-reducción están influenciados por fenómenos biológicos (bacterias nitrobacter y nitrosomonas). El ión amonio y el amoniaco libre aparecen sólo como trazas en las aguas subterráneas naturales, aumentando su concentración cuando el medio es fuertemente reductor. La presencia de amonio en cantidad significativa en el agua se considera como indicador de probable contaminación reciente. El ión nitrito puede estar presente en las aguas bien como consecuencia de la oxidación del NH₃ o como resultado de la reducción de los nitratos. Su presencia en el agua puede ser una evidencia de contaminación reciente, dada su inestabilidad. En condiciones naturales, la concentración de nitratos en aguas subterráneas no debería exceder de 10 mg/l, pero en aguas contaminadas puede alcanzar valores cercanos o superiores a 200 mg/l. Valores mayores pueden indicar contaminación por actividades urbanas, industriales y ganaderas y por prácticas de fertilización intensiva.

Sílice (H_4SiO_4 , SiO_2): Procede mayoritariamente de la meteorización por hidrólisis de feldespatos y silicatos en general. El cuarzo o la sílice amorfa, de baja solubilidad, no son fuentes significativas de la sílice en el agua. Aunque la sílice disuelta suele representarse como SiO_2 , en la mayoría de las aguas naturales , aparece como H_4SiO_4 que no comienza a que disociarse hasta valores de pH superiores a 9.

Fluoruro (F⁻): Su fuente probable es la hidrólisis de vidrio volcánico y de ciertos minerales de las rocas ígneas básicas. Su solubilidad está controlada por el calcio, por lo que es más abundante en aguas blandas.

Su concentración es frecuentemente menor a 1 mg/l, aunque suele alcanzar valores mayores en determinados ambientes hidrogeológicos, como la llanura chacopampeana. Juega un papel importante en la preservación de la dentadura, tanto por exceso como por déficit. Valores elevados pueden dar lugar a problemas óseos.

Arsénico (As): El origen natural más importante deriva de los minerales sulfurosos (Oropimente, Rejalgar, Arsenopirita y Enargita). También se le atribuye un origen similar al fluoruro, a partir de materiales volcánicos, y por desorción desde oxihidróxidos de hierro. Se presenta en estado trivalente y pentavalente, según el Eh del agua. Condiciones oxidantes junto con pH y alcalinidad elevados favorecen su movilización. Su concentración es frecuentemente menor a 0,01 mg/l, aunque suele alcanzar valores mayores en determinados ambientes hidrogeológicos, presentes en varias provincias argentinas, varios países de Sudamérica y Bangladesh. Es un tóxico de acción aguda y crónica (carcinógeno).

Boro (B): Es un elemento esencial en pequeñas cantidades para el crecimiento de las plantas; mientras que en concentraciones altas tiene una elevada toxicidad para ciertos cultivos. Procede de la alteración de rocas ígneas, gases volcánicos, terrenos evaporíticos, detergentes y aguas residuales.

Fósforo (P): En las aguas naturales se encuentra en como ortofosfato (PO₄³⁻). Al igual que el nitrato, es un nutriente esencial para las plantas pero se encuentra en concentraciones mucho menores que éste en las aguas. Tiene una acusada tendencia a formar iones complejos y compuestos de baja solubilidad con un extenso número de metales y también a ser adsorbido por minerales de la arcilla. Las principales fuentes de fosfato se asocian a la alteración de rocas ígneas o sedimentarias marinas, a los fertilizantes fosfatados, a las aguas residuales de origen urbano (detergentes) y ganadero.

Hierro (Fe): El hierro suele encontrarse en el agua en forma de Fede Fe²⁺ aunque puede presentarse como Feaunque Fe³⁺, FeOH²⁺ y FeOH⁺ en función del pH, contenido en oxígeno y dependiendo a menudo del contenido en otros iones (carbonatos, bicarbonatos, sulfatos). Su concentración en el agua está controlada por procesos de equilibrio químico como oxidación como oxidación–reducción y precipitación -disolución de hidróxidos, carbonatos y sulfuros, por la formación de complejos (sobre todo con materia orgánica) y también por la actividad metabólica de animales y plantas. Valores entre 1 y 10 mg/l, pueden ser comunes, aunque lo pueden normal es que se encuentre por debajo de 0,1 mg/l.

MÓDULO 2. Datos hidroquímicos. Obtención y representatividad de muestras de agua. Técnicas analíticas. Consistencia de un análisis químico. Tratamiento de datos hidroquímicos: Diagramas hidroquímicos y Mapas hidroquímicos. Relaciones iónicas.

2.1. OBTENCIÓN Y REPRESENTATIVIDAD DE MUESTRAS DE AGUA

El procedimiento de toma de muestras constituye el paso inicial de un estudio hidrogeoquímico y debe ser cuidadosamente planificado. Un primer desafío es el diseño de la red de muestreo, donde intervienen diversos factores:

- ✓ Factibilidad y facilidad de acceso a los puntos de observación (cuando puede elegirse).
- ✓ Cobertura espacial uniforme y/o representativa (en ciertos casos un diseño lineal o en transectas es un formato mejor que una grilla).
- ✓ Densidad acorde a la escala y objetivos del trabajo y a la heterogeneidad esperada (cuando se conoce).

Con referencia a los dos últimos puntos, la optimización de la red puede lograrse mediante métodos estadísticos (p.e: Krigeado). Raramente es posible diseñar una red que satisfaga todos los requisitos pero pueden obtenerse buenos resultados conjugando criterios empíricos, metodológicos, económicos, etc.

En cada sitio seleccionado debe asegurarse que la muestra sea representativa del cuerpo de agua que se quiera estudiar o de un nivel de especial interés dentro del mismo. En aguas superficiales, el diseño de la red define la complejidad del muestreo, que puede ser bastante simple como la obtención de una muestra única por acceso a pie o con ayuda de estructuras existentes (puentes, pasarelas, espigones, etc.) o más laborioso como la selección de varios sitios accesibles por navegación. La toma de muestras puede realizarse directamente con botellas o recipientes abiertos (muestras superficiales) o requerir de muestreadores especiales (Kemmerer y Van Dorn para muestras a profundidades específicas).





Ilustración 4: Muestreadores Kemmerer para aguas superficiales (tomado de Lillo en internet).



Ilustración 5: Muestreadores Van Dorn ára aguas superficiales (tomado de Lilllo, en internet).

En la zona no saturada es habitual la toma de varias muestras en un mismo punto, a distintas profundidades, que generalmente requieren la instalación semipermanente del dispositivo colector (capsulas porosas de succión o lisímetros), aunque también es posible el muestreo indirecto a partir de muestras de material obtenidas con un barreno manual, de las que posteriormente se extrae y analiza la solución intersticial (Candela, 1993, Guimerá, 1993).

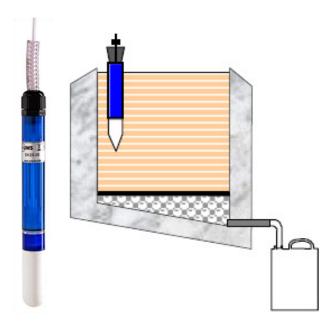


Ilustración 6: Muestreadores para zona no saturada (de izquierda a derecha): Cápsula Porosa y Lisímetro.

Para aguas subterráneas, salvo en el caso de manantiales o pozos artesianos, se requiere una obra de captación, que puede tratarse de pozos existentes o construidos específicamente (piezómetros). Cuando se trata de muestrear acuíferos en niveles determinados existen varias soluciones técnicas, como los pozos secuenciales, múltiples, o simples con niveles separados por obturadores ("packers"), aunque algunas alternativas son costosas y logísticamente complejas.

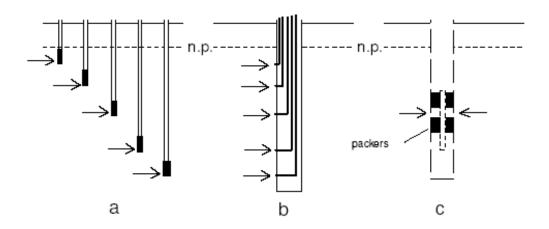


Ilustración 7: Diseño de pozos de muestreo: a) pozos secuenciales, b) pozos múltiples y c) pozo simple con nivel aislado por obturadores (tomado de Lillo en internet).

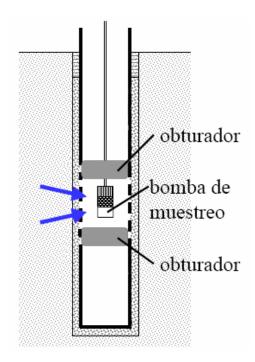


Ilustración 8: Detalle de funcionamiento de un obturador o packer (tomado de Lillo, en internet).

Un error bastante común, que puede complicar las interpretaciones posteriores, es comparar muestras provenientes de distintos acuíferos o de diferentes sistemas de flujo dentro del mismo acuífero. En tales casos, debe tenerse en cuenta que la mezcla de aguas dependerá del flujo vertical dentro del pozo, determinado por el potencial hidráulico relativo de los distintos acuíferos o niveles.

Además, en pozos totalmente filtrantes, es decir que están abiertos en todo el espesor saturado que interceptan, la muestra obtenida será una integración (mezcla) de todos los niveles atravesados y cuando existen variaciones de litología (o estratificación hidroquímica) pueden aparecer variaciones notables, incluso a pequeña escala, debidas al aporte diferencial de las distintas unidades.

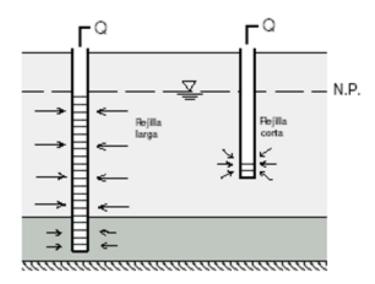


Ilustración 9: Forma de captación del agua en un pozo totalmente filtrante y en uno puntual (tomado de Lillo, en internet).

También debe asegurarse que la muestras obtenida sea "fresca", es decir que provenga directamente del acuífero y no del agua retenida en el sistema de captación, conducción o almacenamiento. En perforaciones que cuenten con un dispositivo de extracción eléctrico o mecánico, tal seguridad se logra con un bombeo previo a la toma de la muestra hasta alcanzar valores estables de algunos parámetros de fácil medición "in situ", como la temperatura o la conductividad eléctrica. En pozos donde deban utilizarse muestradores de tipo pasivo (cucharas, recipientes lastrados o toma muestras tipo "bailler") se corre el riesgo de obtener agua almacenada en el pozo por largo tiempo, cuyas características hidroquímicas pueden haberse modificado. En estos casos es aconsejable practicar previamente operaciones de "limpieza" consistentes en extraer por lo menos el doble del volumen almacenado.

La obtención de la muestra debe ajustarse a un procedimiento que comprenda al menos las siguientes etapas:

- a. Identificación del sitio de muestreo que comprende el geoposicionamiento, la medición de la profundidad de la captación y del nivel freático y el relevamiento descriptivo y fotográfico del entorno.
- b. Determinación "in situ" de parámetros inestables, tales como temperatura, conductividad eléctrica, pH, potencial de óxido-reducción, oxígeno disuelto y alcalinidad. Salvo esta última, las restantes mediciones son muy sencillas, ya que pueden realizarse con equipos potenciométricos equipados con electrodos intercambiables o multiparamétricos. Sin embargo, se debe tener la previsión de realizar una calibración del instrumental previamente a la salida a campo. La determinación de alcalinidad es un procedimiento algo engorroso, ya que consiste en una titulación en la que se adiciona ácido nítrico a la muestra hasta detectar un cambio de pH, mediante un indicador colorimétrico. La cuantificación del volumen de ácido agregado debe ser precisa y es conveniente el uso de una microbureta. Si la determinación se va a realizar en laboratorio, debe evitarse el escape de gases de la muestra durante el transporte y almacenamiento.
- c. Envasado de la muestra generalmente en botellas de PVC de alta densidad de un litro de capacidad, preferentemente nuevas y con tapa a rosca precintable, a las que se debe realizar un doble enjuague con la misma agua a colectar. Se debe tener la precaución que su llenado sea completo evitando la formación de una cámara de aire. Si bien se recomienda el filtrado de las muestra durante el envasado, deben tomarse recaudos para evitar su alteración o

contaminación. Las muestras destinadas a ciertas determinaciones pueden requerir recipientes especiales, como es el caso del oxígeno disuelto (botellas de Winkler), plaguicidas (botellas de vidrio) y microorganismos (recipientes estériles). Algunas muestras, como las destinadas al análisis de metales pesados o DQO necesitan preservarse acidificadas mediante la adición de ácido nítrico puro (generalmente 2 ml o más cuando la alcalinidad sea muy elevada).

- d. Etiquetado con un rótulo que contenga la denominación y código del punto de muestreo, el tipo de muestra (agua superficial, agua subterránea, efluente, etc.), el número de botella (ya que suelen tomarse varias destinadas a diferentes laboratorios o determinaciones), la fecha y hora y el nombre del responsable del muestreo. Además, se recomienda confeccionar una ficha del sitio que contendrá la misma información que el rótulo y agregará ubicación catastral, coordenadas y referencias del punto de muestreo, profundidad de extracción y del nivel freático, características organolépticas de la muestra (color, olor y turbidez) y valores de los parámetros determinados "in situ".
- e. Acondicionamiento y transporte en contenedores adecuados que eviten la agitación e insolación de los envases, que generalmente se preservan refrigerados hasta su llegada al laboratorio. Para algunas determinaciones, como DBO5, se aconseja mantener la muestra en oscuridad.
- f. Ingreso a laboratorio en el lapso más inmediato posible, ya que algunas determinaciones (p.e: DBO5 y amonio) deben realizarse poco tiempo después de la toma de la muestra.

2.2. TÉCNICAS ANALÍTCAS

Las técnicas de laboratorio convencionales son los análisis volumétricos y gravimétricos. Una **titulación** consiste en agregar un volumen exacto de un reactivo de concentración conocida (solución estándar o patrón) que reaccione con un ion disuelto de concentración desconocida (analito), hasta alcanzar el punto final de la valoración, que se identifica mediante el uso de un indicador. La **gravimetría** es una técnica basada en incorporación en la solución de un agente precipitante que reacciona con el analito para formar un compuesto de muy baja solubilidad de composición conocida, que puede separarse y pesarse.

Algo más recientes es la **espectrofotometría** que relaciona lecturas de absorbancia o transmitancia de radiación; en el campo de la luz visible y/o ultravioleta, en una solución con la concentración del analito a determinar. Esta relación viene dada por funciones o curvas de calibración, referidas a una solución estándar (o patrón). En la mayoría de los casos se emplea un reactivo que forma con el analito una sustancia cuyo color, relativo a un "blanco", es proporcional a la concentración.

Para la determinación de elementos que se encuentran en muy baja concentración (elementos traza) se emplean técnica espectrométricas. La espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo o ICP-OES (del nombre inglés Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) es una técnica analítica donde la muestra se introduce de forma líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el gas Argón a la antorcha del plasma. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son ionizados y emiten radiaciones electromagnéticas a longitudes de onda características para cada elemento. El detector sensible a la luz, mide la intensidad de las distintas emisiones que son indicativas de la concentración de cada elemento de la muestra. La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo o ICP-MS (del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) es una técnica capaz de determinar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, con bajos límites de detección. La principal diferencia con el método anterior es que los átomos ionizados pasan por un filtro cuadrupolar, donde son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas

separadas llega al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra. La espectrometría de masas tiene límites de detección más bajos que la de emisión óptica pero requiere la dilución previa de muestras con un total de sólidos disueltos elevado (más de 1000 mg/l). Algunas determinaciones especiales, como la especiación de Arsénico requieren la combinación de técnicas de ICP-MS con cromatografía líquida de alta eficacia o HPLC (del nombre en inglés High Performance Liquid Chromatography) o ICP-MS, HPLC y generación de hidruros (HG).

2.3. CONSISTENCIA DE UN ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico es un informe que expresa los resultados analíticos obtenidos en el laboratorio, para las distintas variables físico-químicas, químicas y en algunos casos bacteriológicas de una muestra de agua. Cuando se refiere a los sólidos disueltos, las unidades usualmente utilizadas son miligramos por litro (mg/l) o microgramos por litro (µg/l).

Los dos criterios de calidad que deberían considerarse al momento de elegir un laboratorio son la exactitud y precisión. La **exactitud** es la proximidad de la concentración analítica con la "concentración verdadera" del analito, probada con un estándar preparado especialmente. La **precisión** se refiere a la variabilidad de resultados (dispersión) en ensayos repetitivos de una misma muestra, que se pondera a través del cálculo de la desviación estándar del conjunto de valores obtenidos.

Más allá de la jerarquía del laboratorio, antes de comenzar con el tratamiento de los datos informados es aconsejable someter al análisis a una seria de pruebas de consistencia que indicarán la confiabilidad de los resultados. Una de las pruebas habituales es conocer el porcentaje de error que se calcula así (la letra r indica que los aniones y cationes se expresan en meq/l):

Error (%) = 100. (
$$\Sigma$$
 r cationes – Σ r aniones / $\frac{1}{2}$ (Σ r cationes + Σ r aniones))

Las sumatorias planteadas pueden incluir la totalidad de los iones analizados aunque habitualmente sólo se consideran los mayoritarios y aquellos minoritarios que presenten concentraciones significativas (p.e: nitrato). La interpretación de los porcentajes de error se basa en la idea que el análisis debería ser más preciso cuanto más concentrada es la muestra analizada.

Tabla 1: Relación entre la conductividad eléctrica (CE) y el error admisible (custodio y llamas, 1983).

CE (μS/cm)	<50	200	500	1000	>2000
Error admisible (%)	30	10	8	4	<4

Una verificación similar a la anterior se basa en el concepto de electroneutralidad de la muestra (Appelo y Postma, 1993) que surge de asumir que en una solución eléctricamente neutra, el número de cationes disueltos debe ser igual al de aniones, de manera tal que la carga neta sea cero. La única diferencia con la ecuación anterior es que en el denominador no aparece la fracción ½.

Otra comprobación compara el residuo seco (RS en mg/l) con la sumatoria de las sustancias disueltas analizadas (en mg/l), esperando que no difieran en más de un 30%. Entonces:

RS / (
$$\Sigma$$
 sólidos disueltos (mg/l)- ½ Σ (HCO₃² + CO₃²-)) = 1 ± 0,3

A partir de la relación empírica entre residuo seco (en mg/l) y conductividad eléctrica (CE en μ S/cm), comentada en el capítulo anterior, resulta esperable (con la misma tolerancia anterior) que:

$$CE / RS = 1.4 \pm 0.4$$

2.4. TRATAMIENTO DE DATOS HIDROQUÍMICOS

2.4.1. Diagramas Hidroquímicos

Los datos hidroquímicos pueden analizarse mediante diferentes tipos de representaciones, ya sean de uso general, como los gráficos de barras o tortas, o específico, como los (diagramas o mapas hidroquímicos).

En los gráficos de barras apiladas, que en hidroquímica se conocen como diagramas de Collins, cada muestra está representada por un par de barras contiguas, una catiónica y otra aniónica, divididas en segmentos que indican la proporción de cada ion en la sumatoria correspondiente, que generalmente incluye sólo a los iones principales. La altura de las barras es proporcional a la concentración de la muestra, mientras que los segmentos mayores permiten identificar el anión y catión dominante.

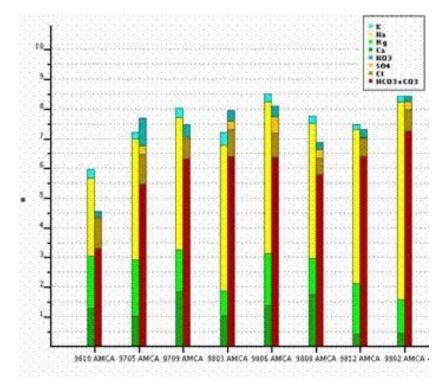


Ilustración 10: Diagrama de Collins.

Los diagramas de torta ("pie chart") subdividen la superficie del círculo en porciones indicativas de la proporción de cada anión y catión en la sumatoria de iones de la muestra. Si bien es un gráfico individual, su utilidad aumenta cuando los círculos son dispuestos en un mapa, en la ubicación correspondiente al punto de muestreo, y se dibujan con un diámetro proporcional al total de sólidos disueltos.

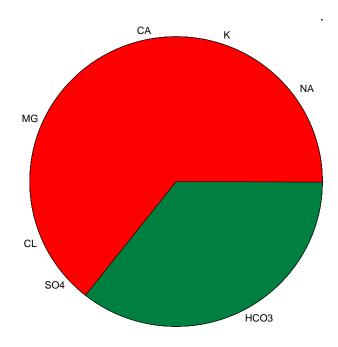


Ilustración 11: Diagrama de Torta.

El diagrama lineal de Schöeller-Berkaloff consta de un eje de categorías (eje x) donde cada vertical corresponde a un ion (generalmente mayoritario). Convencionalmente, en las tres primeras categorías se hacen corresponder a los cationes, y las restantes, a los aniones, en orden creciente y decreciente de solubilidad, respectivamente. En el eje de ordenadas se marca, en escala logarítmica, la concentración de cada ion (en meq/l). Uniendo los puntos determinados para cada ion en función de su concentración se obtiene una línea quebrada que representa a una muestra determinada. Una ubicación superior de la línea dentro del gráfico indica una mayor concentración de la muestra y sus "picos" permiten identificar los iones dominantes. Si bien pueden incluirse varias muestras en un mismo gráfico, éste puede resultar confuso cuando contiene demasiadas.

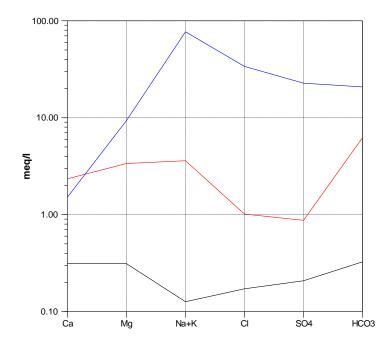


Ilustración 12: Diagrama de Schöeller-Berkaloff.

El diagrama de Stiff modificado es un polígono representativo de una muestra individual que se construye distribuyendo verticalmente, de manera equidistante, tres rectas (cuando se incluyen sólo los iones principales), que son cortadas por un eje central para definir semirrectas hacia la izquierda (lado catiónico) y derecha (lado anionico).

Por convención, la distribución vertical de los iones ("clave del diagrama") debe seguir un orden, creciente o decreciente, de solubilidad. Sobre cada semirrecta se marcan segmentos de longitud de proporcional a la concentración del ion correspondiente, de acuerdo con una escala previamente establecida, con lo cual el tamaño del polígono refleja el total de sólidos disueltos de la muestra y los vértices más prominentes, a izquierda y derecha, corresponden al catión y anión dominante, respectivamente. Para posibilitar la lectura del diagrama, debe explicitarse su clave y escala de diseño.

Al igual que el gráfico de torta, es individual para cada muestra y su potencialidad aumenta cuando los polígonos se disponen en un mapa, en la ubicación correspondiente al punto de muestreo, aunque suele surgir el inconveniente de no poder utilizar una misma escala para todos ellos, cuando las diferencias de concentración de las muestras son significativas.

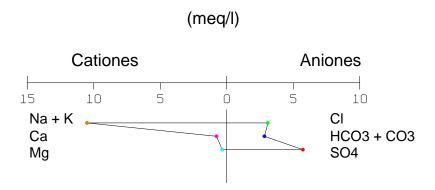


Ilustración 13: Diagrama de Stiff modificado.

El diagrama ternario de Piper-Hill-Langelier se compone de dos campos triangulares a la izquierda (catiónico) y derecha (anionico) de un rombo central que integra ambas composiciones. Cada lado de los triángulos lleva una escala en porcentaje de meq/l (r%) de un ion determinado y los valores se ingresan paralelamente al lado opuesto al vértice que representa el 100 %.

Las proporciones relativas de cationes y aniones (generalmente los mayoritarios) fijan la posición de una muestra en el campo triangular correspondiente y la intersección de la proyección de ambos puntos (trazada paralelamente al lado exterior de los triángulos), determina su ubicación en el rombo central.

Un motivo de confusión que suele presentarse es que aguas con similares proporciones iónicas van ubicarse próximas entre sí, aun cuando sus concentraciones sean muy diferentes, lo que puede evitarse dibujando los símbolos representativos de las muestras con un tamaño proporcional a su total de sólidos disueltos.

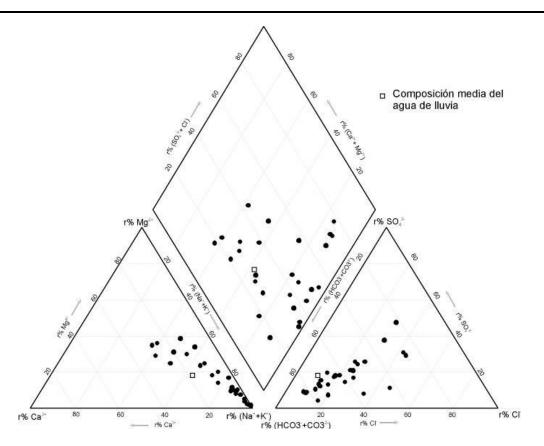


Ilustración 14: Diagrama de Piper – Hill – Langelier, con representación de varias muestras.

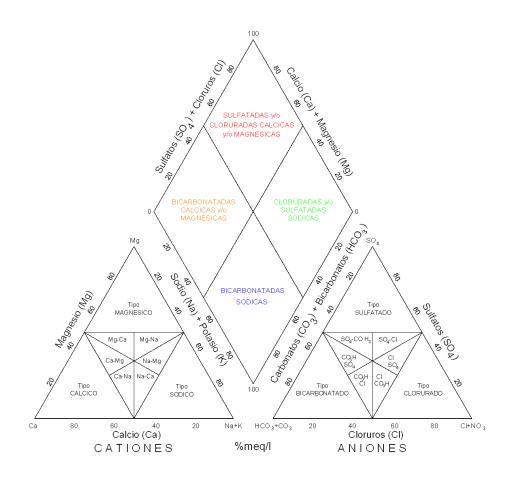


Ilustración 15: Diagrama de Piper - Hill - Langelier (campos de tipos de agua)

Las prestaciones del diagrama Piper – Hill – Langelier, son varias ya que permite representar numerosas muestras en un mismo gráfico, clasificarlas siguiendo el criterio de los iones dominantes, discriminar grupos de muestras con composiciones similares y, con alguna experiencia del intérprete, identificar procesos hidroquímicos.

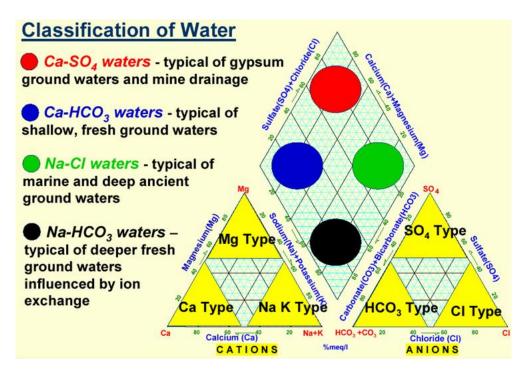


Ilustración 16: Diagrama de Piper – Hill – Langelier (campos de tipos de agua y su interpretación (Lillo, en internet).

Otros tipos de diagramas hidroquímicos son los de Durov, Gibbs y Wilcox (de calidad de agua para riego, que se presentará en el módulo 4).

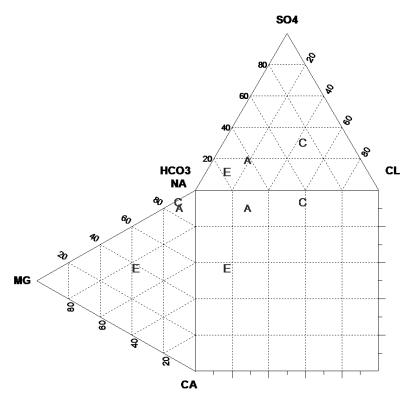


Ilustración 17: Diagrama Durov.

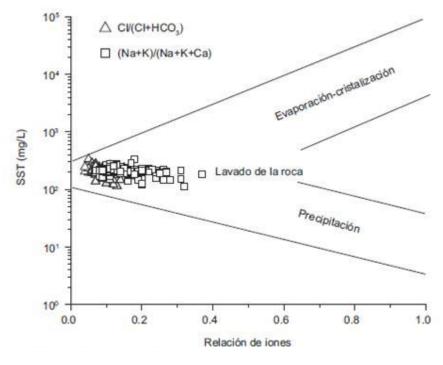


Ilustración 18: Diagrama Gibbs.

2.4.2. Mapas Hidroquímicos

Los mapas hidroquímicos son representaciones bidimensionales que muestran el dominio espacial de rangos de valores de alguna características físico-química del agua, delimitado por curvas de isoconcentración (o isovalor).

Estas curvas se obtienen por un método de interpolación, manual o automática, a partir de datos puntuales, asumiendo que la variable tiene una cierta estructura de correlación, es decir que su distribución espacial se ajusta a una función más o menos compleja. Como en todo mapa debe seleccionarse una escala acorde a la superficie a representar y al grado de detalle requerido, mientras que la equidistancia (en este caso la diferencia de valor entre curvas consecutivas) se elige según los valores extremos del conjunto de datos.

Para facilitar la apreciación visual del mapa suele aplicarse un relleno de color a los diferentes intervalos de valores o bien al dominio donde la variable está por encima de un umbral de interés (p.e: el valor guía de calidad para cierto uso).

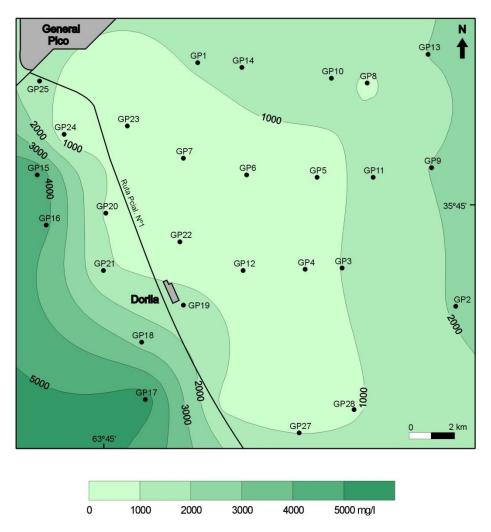


Ilustración 19: Mapa de residuo Seco.

2.4.3. Relaciones Iónicas

Las relaciones más simples son las que vinculan diversos iones con otro que, por su carácter conservativo, se comporte como un trazador de circulación (pe: cloruro) y permiten visualizar la variación en el sentido del flujo del ion considerado en el numerador. De igual manera es interesante trabajar con iones que puedan tener un origen común y en consecuencia pueda esperarse una relación constante (pe: en en el caso de la relación Na/Cl). Así, un valor mayor o menor al esperado indicará la ocurrencia de un proceso de aporte o remoción, respectivamente, del ion que aparece en el numerador.

Diversos autores han propuesto relaciones específicas para detectar la ocurrencia de determinados procesos hidroquímicos, aunque por la complejidad de los sistemas hidrogeoquímicos pocas veces tienen una interpretación unívoca. También pueden obtenerse relaciones iónicas a partir de diferentes métodos de análisis estadístico multivariado (correlación parcial, análisis discriminante, componentes principales, etc.).

El uso de las relaciones iónicas en estudios hidroquímicos tiene como objetivo ayudar a identificar los siguientes aspectos:

- ✓ Origen continental o marino del agua subterránea.
- ✓ Posibles procesos de disolución-precipitación, oxidación-reducción, intercambio iónico, etc., que hayan podido modificar la composición química del agua que se estudia.
- ✓ El trazado de líneas de flujo (dirección de aumento de la mineralización del agua en un acuífero).
- ✓ El origen del agua salina presente en los acuíferos costeros (intrusión marina activa o relicta en proceso de lavado).
- ✓ El sentido de la intrusión marina en acuíferos costeros.
- ✓ Procesos de contaminación agrícola, industrial, etc.

La metodología de uso de estas relaciones parte siempre de:

- ✓ Calcular el valor de ciertas relaciones iónicas (en meq/L) en las aguas del acuífero.
- ✓ Compararlas con el valor de las mismas en el agua de recarga (lluvia local o agua freática), en el agua del mar, en aguas de acuíferos cercanos con los cuales pueda existir conexión hidráulica, etc.
- ✓ Estudiar las variaciones espaciales (sobre el mapa) y/o temporales del valor de las relaciones en el acuífero.
- ✓ Cada relación en particular informa sobre aspectos o procesos concretos.
- Relación r Mg/ r Ca

En las aguas continentales varía normalmente entre 0,3 y 1,5. Los valores próximos a 1 indican la posible influencia de terrenos dolomíticos o con rocas serpentinitas. Valores superiores a 1 suelen estar generalmente relacionados con terrenos ricos en silicatos magnésicos como gabros y basaltos. Sin embargo, hay que tener especial cuidado con esta relación ya que cuando se produce precipitación de CO₃Ca en el agua, la relación aumenta sin que ello señale nada acerca de las rocas atravesadas. El agua del mar suele tener una relación de aproximadamente 5, razón por la cual las aguas que han circulado por rocas marinas o que han sufrido mezcla con agua del mar, tienen valores elevados. Al mismo tiempo, un incremento en los valores de cloruros y de la relación r Ca/ r Mg puede ser indicativo de contaminación marina.

Relación r K/ r Na

En aguas dulces puede variar entre 0,001 y 1; siendo lo más frecuente que se encuentren entre 0,004 y 0,3; mientras que para aguas marinas está entre 0,02 a 0,025. Debido a la fijación de K^{+} en el terreno, esta relación es menor en el agua que en la roca origen, tanto menor cuanto más concentrada en sales está el agua. Cuando el contenido en alcalinos ($Na^{+} + K^{+}$) es menor a 3 ppm, la relación r K/ r Na varía entre 0,5 y 1; para 50 ppm es de alrededor de 0,1 y para 100 ppm vale cerca de 0,01.

Relación r Na/r Ca y r Na/r (Ca + Mg)

En general solo tienen interés para comparar estas relaciones en el agua con la de la roca del acuífero, o bien para seguir los posibles procesos de cambios de base. En este último caso es preciso tener en cuenta que la precipitación o disolución de sales de Ca altera las relaciones sin que por ello se produzca cambio alguno de las bases.

Relación r Cl/ r CO₃H

Teniendo en cuenta que el contenido de CO₃H es un valor relativamente constante en las aguas subterráneas, esta es una relación de interés para seguir el proceso de concentración de sales en el sentido del flujo subterráneo; aunque esa concentración hace crecer ligeramente el denominador, un aumento de la relación indica un avance en el proceso de concentración. Si existen procesos de reducción de sulfatos o aportes externos de CO₂ puede aumentar el contenido de CO₃H y en ese caso no conviene utilizar esta relación. La precipitación de CO₃Ca también puede influir. Esta relación es especialmente útil en la caracterización de intrusión marina ya que en aguas continentales tiene un valor entre 0,1 y 5 y en el agua del mar varía entre 20 y 50. Si el incremento de cloruros se debe a exceso de regadío, la relación crece mucho menos para igual incremento de cloruros que cuando se produce intrusión marina.

• Relación r SO₄/ r Cl

En aguas salinas el contenido de $SO_4^=$ tiende a ser constante y entonces tiene un interés similar al anterior. No es útil cuando se produce reducción de sulfatos. En aguas poco o moderadamente salinas la relación puede ser similar a la de la roca acuífera y su valor se mantiene aproximadamente constante al irse concentrando el agua. Cuando satura el sulfato, la relación de ja de ser útil en este sentido, aunque ello solo sucede cuando la salinidad es ya muy elevada.

Relación o índice de cambio de bases (icb) r Cl − r (Na + K)/ r Cl

Esta relación suele ser la mayoría de las veces negativa en aguas relacionadas con terrenos formados por rocas plutónicas o volcánicas, en especial en granitos. El agua del mar toma valores de + 1,2 a + 1,3 y en salmueras que tengan r Cl > 500 es siempre positivo. Para aguas pocas salinas pueden ser positivas o negativas. Un aumento del icb indica un cambio de bases de endurecimiento del agua y una disminución un cambio de bases de ablandamiento. Al ir incrementando la salinidad de un agua el valor de icb tiende a crecer lentamente.

• Relación o Valor Kr

El valor Kr $K_r = \sqrt[3]{r \, Ca \, (r \, CO_3 H)^2}$ es proporcional al contenido de CO_2 disuelto de equilibrio. En ausencia de reducción de sulfatos, aporte de CO_2 o desprendimiento del mismo en acuíferos freáticos muy superficiales, Kr tiende a ser un valor constante. Cuando se produce reducción de sulfatos Kr, suele crecer.

• Relación r Br/r Cl y r I/r Cl

La relación Br/ Cl se emplea con poca frecuencia, pero es de interés en el estudio del origen de aguas salobres y saladas puesto que en el agua del mar vale alrededor de 1,7. 10^{-3} , pudiendo tener valores muy diferentes en las aguas continentales. Las aguas asociadas a rocas orgánicas marinas y de disolución de depósitos suelen tener una relación notablemente elevada. La segunda relación es bastante característica del origen de las aguas salobres y salmueras. En el agua del mar la relación varía entre 2. 10^{-6} y 6 $.10^{-6}$; mientras que en las aguas subterráneas es mayor: las rocas fosilíferas contienen aguas con las relaciones más elevadas mientras que las relacionadas con rocas evaporíticas dan los valores menores.

Relación r Ca / r Cl; r Mg/ r Cl; r (Ca + Mg)/ r Cl; r (Na + K)/ r Cl y r Sr / r Ca

Todas ellas tienen interés para caracterizar el cambio de bases ya que en el mismo no se altera el contenido de cloruros. Su uso es poco frecuente. La relación r Sr/ r Ca vale 0,014 para el agua marina y 10⁻³ para las calizas.

Tabla 2: Significado de las relaciones iónica e información que pueden brindar.

Relación	Agua Continental	Agua Marina	Información
			= 1 →Terrenos dolomíticos
r Mg/ r Ca	0,3 a 1,5	5	> 1 → Rocas Basálticas y Gabros
			> 1 ↑ Intrusión marina
			Si ↑ + ↑Cl → Intrusión marina
			↓ al precipitar CaCO ₃
			↓ al disolver CaCO ₃
			Si ↑ + ↓ SO4 → Reducción de sulfatos
			↓ al disolver CaCO ₃ (aporte de sales)
r Cl/ r CO₃H	0,1 a 5	20 a 50	↑ al precipitar CaCO ₃
			↑ → Mineralización
			↑ → Intrusión marina
			$\uparrow \rightarrow$ Mayor dureza
			Similar anterior en aguas salobres
r SO ₄ / r Clr	0,2 a 0,4	0,11	$\downarrow \rightarrow$ Reducción de sulfatos
			↑ → Contaminación agrícola – Industrial
			$\downarrow \rightarrow$ Intrusión marina
r K/ r Na	0,001 a 1	0,02 a 0,025	Origen continental o marino de K
			Limitada si existe adsorción de Na o K
r Na/ r Ca			Permite deducir procesos de intercambio
r Na/r (Ca + Mg) r Na/r Mg	Variable	Variable	Permite comparar con el valor de cada relación en el terreno
i iva/ i ivig			Permite observar evolución espacial y temporal
			↑ → Intercambio iónico (endurecimiento)
icb	Variable	Variable	
icb	Variable	variable	V / Intercambio fornico (abiandamiento)
r Br/ r Cl			Indica origen marino, continental, residual, etc.
I/ r Cl	Variable < que el	1,7.10 ⁻³	
	agua de mar		
r Ca/ r Cl			Indican intercambios iónicos, precipitaciones,
r Mg/ r Cl			disoluciones, origen del agua, etc.
r Na/ r Cl			
r NO₃/ r Cl			Indica posible contaminación agrícola y procesos de
			reducción

MÓDULO 3. Interpretación Hidrogeoquímica. Fundamentos de termodinámica. Principales procesos de interacción agua roca. Evolución hidrogeoquímica. Introducción a los códigos hidrogeoquímicos.

3.1. INTERPRETACIÓN HIDROGEOQUÍMICA

3.1.1. Fundamentos de la Termodinámica

Ley de Acción de Masa

La ley de acción de masas establece que si se tiene una reacción reversible, donde los reactivos del primer miembro dan lugar a los productos de reacción del segundo (las letras minúsculas indican el número de moles respectivo):

$$aA + bB = a' A' + b'B'$$

Puede obtenerse la constante de equilibrio (K) que depende de la presión y la temperatura y es igual a:

$$K = \langle A' \rangle a' . \langle B' \rangle b' / \langle A \rangle a . \langle B \rangle b$$

Siendo < > las actividades (aproximadamente iguales a las molalidades para soluciones diluidas).

Según el tipo de reacción a que se aplique, el término K puede denominarse constante del producto de solubilidad (disolución/precipitación); coeficiente de distribución o selectividad (sorción) o constante de estabilidad (óxido/reducción). Debe tenerse en cuenta que la ley de acción de masas no tiene validez para reacciones irreversibles, como la hidrólisis de silicatos.

La constante de equilibrio se relaciona con la energía libre de Gibbs, ya que el equilibrio químico representa el estado más estable de un sistema cuando presenta una configuración que minimiza la energía libre de Gibbs (igualdad en la actividad de los reactivos y productos).

En condiciones estacionarias, la constante de equilibrio puede obtenerse contando con valores de energía libre calculados o tabulados (Garrel y Christ, 1965) para numerosas especies disueltas, gases y fases sólidas, a partir de (para ΔG_r^0 en kcal/mol):

$$\log K = -0.733 \cdot \Delta G_r^0$$

La energía libre Gibbs es una medida de la probabilidad que una reacción ocurra y está compuesta por la entalpía y la entropía. La entalpía puede ser descripta como el potencial termodinámico, mientras que la entropía mide el orden molecular de un sistema termodinámico. Un valor positivo de G quiere decir que se requerirá energía adicional para que una reacción ocurra (reacción endotérmica) y un valor negativo determina que el proceso ocurrirá espontáneamente, liberando energía (reacción exotérmica).

Actividad

Dado que por diversos motivos (Ley de Debye-Hückel) los iones no pueden moverse de manera totalmente libre en una solución, para analizar reacciones químicas conviene utilizar una expresión denominada actividad, que resulta igual a:

Actividad = γ . molalidad

Dónde: y es el coeficiente de actividad y molalidad es el número de moles por kg de agua pura.

El cálculo del coeficiente de actividad se realiza por diferentes metodologías, de acuerdo con la **fuerza iónica** (I en mol/kg) de la solución, que es igual a:

$$I = 0.5 . \Sigma m_i. z_i^2$$

Donde m es el número de moles de la especie i y z su número de carga.

Las aproximaciones que se aplican, en orden creciente de fuerza iónica, son las ecuaciones de Debye-Hückel extendida (I < 0,1 mol/kg), Davies (I < 0,5 mol/kg), Truesdell-Jones (I < 1 mol/kg) y Pitzer (entre 1 y 6 mol/kg). La primera de ellas es la más usual para la mayoría de las aguas naturales y responde a las siguientes formulaciones:

$$\log \gamma i = -A.z_i^2.I^{1/2}$$
 (válida para I < 0,05 mol/kg) o

$$\log \gamma i = -A.z_i^2.I^{1/2}/1+B.a_i.I^{1/2}$$
 (válida para I < 0,1 mol/kg)

Donde ai es un parámetro ion-específico, ya que depende del radio iónico, A y B son parámetros empíricos dependientes de la temperatura que, a 25°C, valen 0,51 y 0,33, respectivamente.

Tabla 3: Valores del parámetro a para los iones mayoritarios (Parhurst et al., 1980).

Ion	H [⁺]	Na⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl	HCO ₃	SO ₄ ²⁻
a ([Å])	4.78	4.32	3.71	5.46	4.86	3.71	5.4	5.31

3.2. PRINCIPALES PROCESOS DE INTERACCIÓN AGUA - ROCA

Disolución / Precipitación

Las reacciones de disolución/precipitación se inician cuando el agua se pone en contacto con el conjunto de minerales presentes en el material constitutivo del acuífero y continuarán hasta que se consuma totalmente la fase sólida o los iones disueltos alcancen una concentración de equilibrio que dependerá de la solubilidad de cada mineral, es decir de la masa que puede disolverse en un volumen unitario de solución bajo determinadas condiciones (Freeze y Cherry, 1979).

La disolución de una mineral puede ocurrir de manera congruente cuando todos los productos de la reacción son especies disueltas, como en la disolución de carbonatos, o incongruente si algunos de los productos son sólidos (minerales o sustancias amorfas), como en el caso de la hidrólisis de silicatos.

La disolución de la fase sólida AB en sus componentes A y B se rige por la ley de acción de masas, entones puede escribirse la constante del producto de solubilidad (Kps) o producto de actividad iónica (IAP):

$$Kps = IAP = \langle A \rangle . \langle B \rangle / \langle AB \rangle$$

Dado que mientras exista fase sólida en contacto con el agua, su actividad, por definición, se considera igual a 1, la ecuación anterior se simplifica así:

$$Kps = IAP = \langle A \rangle . \langle B \rangle$$

Debe tenerse en cuenta que el IAP se calcula con las actividades obtenidas a partir de las concentraciones determinadas analíticamente, mientras que para la Kps se usan datos de solubilidad en condiciones de equilibrio, corregidos por la temperatura del agua.

Una determinada fase sólida en contacto con agua se disolverá hasta que se igualen los valores de IAP y Kps, lo que viene expresado por el índice de saturación (IS):

$$IS = log (IAP/Kps)$$

Si el valor del índice es igual a 0 indica que la solución está en equilibrio con la fase mineral considerada, si es mayor indica sobresaturación y si es menor, subsaturación. Debido a las incertidumbres propias de los datos analíticos y termodinámicos, la situación de equilibrio no debe considerarse en un sentido estricto y se sugiere situarla en un rango igual a +/- 0,2 (Merkel y Planer-Friedrich, 2005). De igual manera puede entenderse que la condición de sobresaturación implica que la fase sólida no se estará disolviendo, aunque puede que no esté precipitando, ya que pueden alcanzarse índices de sobresaturación elevados para una sustancia sin que se verifique su precipitación (Stumm y Morgan, 1981). Mientras la solución esté subsaturada y exista fase no disuelta, la velocidad de disolución dependerá, entre otras variables, del déficit de saturación (diferencia entre la concentración de saturación y la real) y de las condiciones de presión y temperatura, pH, Eh y de los iones previamente disueltos (efecto del ion común). Si se agotara la fase sólida antes de la saturación, la solución permanecerá estable si no hay cambios en las condiciones del sistema.

Si bien los principios de la solubilidad regulan la interacción entre el agua y las fases sólidas, deben tenerse en cuenta otros factores limitantes, como son la temperatura, la disolución/exsolución de gases, la concentración evaporativa, el efecto del ion común y la fuerza iónica. La influencia de la temperatura es variable, ya que aumenta la solubilidad de las sustancias que intervienen en reacciones endotérmicas (que requieren energía), mientras que en otros casos (pe: Na₂SO₄) la disminuye o no tiene un efecto significativo (pe: NaCl). Varias reacciones de disolución como la de carbonatos, están controladas, en una relación de proporcionalidad directa, por la presión parcial de un gas disuelto (pe: CO₂). Así, la incorporación o pérdida de dicho gas se traduce, respectivamente, en un aumento o disminución de la solubilidad. La evaporación es un proceso físico que tiene su correlato hidroquímico, ya que disminuye el volumen de solvente en una solución y provoca la concentración de las sustancias disueltas. Esto aumenta sus productos de actividad y, consecuentemente, disminuye la solubilidad. La fuerza iónica, si bien juega un rol secundario, favorece la solubilidad hasta un valor límite, más allá del cual tiende a disminuir.

Un factor destacable es el denominado "efecto del ion común" que se da cuando en una solución existen previamente disueltos algunos de los iones que componen la sustancia que se está disolviendo. Por ejemplo, si la fase sólida AB se disuelve en un agua que contenga m moles de B, su solubilidad disminuirá ya que:

$$Kps = [A] \cdot [B]$$
, entonces $[A] = Kps / [B + mB]$

Sistema Carbonatado

Los minerales carbonáticos están presentes en distintos tipos de rocas que cubren aproximadamente un 20 % de la superficie terrestre y en orden de importancia decreciente son calcita, aragonita (un polimorfo de la calcita), dolomita y magnesita. Su reactividad química es muy alta, a tal punto que se asume que si tales materiales participan de la composición de las rocas, sedimentos o suelos con los que el agua entra en contacto, bastan proporciones cercanas al 1 % para que tiendan a controlar la hidroquímica del sistema.

La forma más usual de escribir la ecuación de la disolución de minerales carbonáticos en agua es la que se expresa en función de CO₂ y pH, que en el caso de la calcita será:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 (g) = Ca^{2+} + 2 HCO_3^{-1}$$

 $CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + 2 HCO_3^{-1}$

De las ecuaciones surge que la disolución de $CaCO_3$ aumentará cuando se incremente la presión parcial de dióxido de carbono (pCO₂) y disminuya el pH. Ambos comportamientos son concomitantes, ya que el CO₂ es la principal fuente de acidez en agua.

Conocer la pCO₂ del agua resulta relevante para determinar su comportamiento frente a minerales carbonáticos y puede calcularse a partir de la siguiente ecuación, válida para soluciones de baja fuerza iónica (Freeze y Cherry, 1979):

$$KCO_2 = [H_2CO_3] / PCO_2$$

Siendo
$$KCO_2=10^{-1,5}$$
 y $[H_2CO_3]=[HCO_3^-].[H^+]/10^{-6,3}$

Un método sencillo para determinar la agresividad del agua al CaCO3 es el ábaco de Hoover-Langelier, aunque no es muy usado a partir de la aparición de los códigos computacionales. Se trata de un gnomograma que permite calcular el pH de equilibrio del agua en función de su temperatura, residuo seco, alcalinidad TAC y concentración de calcio. Luego se calcula un índice de saturación (diferencia entre el pH del agua y el de equilibrio) que si resulta negativo indica que el agua disolverá calcita y viceversa.

Para analizar la evolución hidroquímica de un sistema carbonatado es importante conocer su comportamiento en cuanto al intercambio de CO₂. Un **sistema abierto** es aquel donde la concentración de CO₂ permanece constante, es decir que no estará afectada por la producción o el consumo diferencial debido a las reacciones que ocurran. Esto supone que el agua está en contacto con un gran reservorio gaseoso, como la atmósfera, y en consecuencia es más esperable en la superficie o en los primeros metros de la zona no saturada, aunque también puede darse en acuíferos cársticos o clásticos muy permeables. Por el contrario, en un **sistema cerrado**, no hay reposición de CO₂ y su concentración inicial (cuando el sistema "se cerró") será la que determine el progreso de las reacciones de disolución/precipitación. Si bien está última condición se atribuye generalmente a las aguas subterráneas, existen situaciones en que resulta difícil afirmarlo y debe considerarse que la mayoría de los sistemas hídricos naturales evolucionan bajo condiciones intermedias.

El agua de lluvia y superficial generalmente muestran concentraciones de CO₂ en equilibrio con la atmósfera (pCO₂=10^{-3.5} bares) o ligeramente mayores. El agua de infiltración incorporará el CO₂ producido en la zona no saturada, debido a la descomposición aeróbica de materia orgánica y la respiración radicular y tenderá a disolver CaCO₃, cuya precipitación puede producirse posteriormente por concentración por evapotranspiración. Si el agua subterránea está subsaturada, disolverá CaCO₃ hasta alcanzar el equilibrio, mientras que la precipitación puede ocurrir cuando retorna a la superficie, por descarga en cuerpos y cursos de agua o encuentra cavidades en el subsuelo, donde origina los ambientes cársticos.

La estabilidad de los minerales carbonáticos está en función de la temperatura y presión parcial de dióxido de carbono (pCO₂). Considerando que esta última es mayor a 10⁻⁵ en la mayoría de los sistemas naturales, la calcita resulta ser el compuesto más estable. La aragonita es más soluble pero, por su facilidad de nucleación y crecimiento cristalino, tiende a precipitar preferencialmente cuando un agua en equilibrio con calcita es calentada (Langmuir, 1997). La magnesita, un mineral bastante común en los ambientes geológicos marinos, raramente precipita desde aguas naturales, a diferencia de la hidromagnesita que puede hacerlo en condiciones de temperatura ambiente y pCO₂ atmosférica. La dolomita muestra valores de solubilidad intermedios, siendo mayor para la forma desordenada (estructura cristalina donde las capas del grupo carbonato alternan con capas mixtas de iones calcio y magnesio), y aunque es el mineral carbonático más abundante después de la calcita, no precipita fácilmente por razones cinéticas.

Mineral	Formula	-log Kps		
calcita	CaCO ₃	8,48		
aragonita	CaCO ₃	8,34		
magnesita	MgCO ₃	8,24		
hidromagnesita	4MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .4H ₂ O	35,0		
dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	17,09 (ordenada)		
		16,54 (desordenada)		

Tabla 3: Solubilidad de los principales minerales carbonáticos (modificado de Langmuir, 1979).

Los conceptos anteriores permiten analizar una situación hipotética, factible en un ambiente hidrogeoquímico donde existan calizas dolomíticas u otro material de composición similar. Generalmente, el agua disolverá preferencialmente a la calcita (más soluble) y alcanzará la saturación respecto a ella. A partir de este punto, la dolomita se disolverá hasta su saturación pero de manera incongruente, es decir con precipitación de calcita. Esta situación puede persistir por bastante tiempo a lo largo del flujo subterráneo y se traducirá en una disminución de la relación Ca/Mg, a partir de un valor inicialmente elevado. Por el contrario, si en primer término se disuelve dolomita, debido a su mayor abundancia en el material del acuífero, el agua llegará rápidamente a la saturación pero dado que su precipitación es una reacción lenta, la sobresaturación puede mantenerse, provocando valores de la relación Ca/Mg más bajos que en el escenario anterior. Como resultado del proceso, el tipo de agua asociado a los ambientes carbonáticos es bicarbonatada cálcica y/o magnésica, con pH, alcalinidad y dureza relativamente elevados.

Hidrólisis de Silicatos

Como ocurre con las rocas carbonáticas, la interacción del agua con los minerales del grupo de los silicatos se ve favorecida por la incorporación de CO₂ en la solución, ya que aumenta su capacidad de ataque químico. Una ecuación genérica, y un ejemplo, que representa esta interacción es:

$$2 \text{ NaAlSi}_3O_8 + 9 \text{ H}_2O + 2 \text{ H}^+ = \text{Al}_2\text{Si}_2O_5 (OH)_4 + 2\text{Na}^+ + 4 \text{ H}_4\text{SiO}_4$$

Dado que, en general, se trata de una reacción consumidora de iones H⁺, y asumiendo que la disolución de CO₂ es la principal fuente de acidez en agua, cuando la hidrólisis ocurre en condiciones de sistema abierto (con reposición de CO₂) la presión parcial de CO₂ y el pH tenderán a mantenerse mientras que en un sistema cerrado se verificará la disminución de pCO₂ y el aumento del pH. En ambos casos aumentarán la concentración de bicarbonato y carbonato (si es factible), en consecuencia, las aguas resultantes de este proceso serán predominantemente bicarbonatadas, ya que el aporte de cloruro y sulfato por los materiales silicatados es insignificante, mientras que la composición catiónica será variable, en función de la fase mineral descompuesta.

Se observa que se trata de una reacción incongruente, es decir con formación de un producto sólido, que solubiliza los diferentes cationes presentes en el silicato primario y la sílice, cuya forma más estable en el rango de pH habitual en aguas naturales es el ácido silícico (H_4SiO_4) .

Entre los productos secundarios de la hidrólisis, que habitualmente se presentan como pátinas o recubrimientos de los clastos, se cuentan los óxidos e hidróxidos de hierro y minerales del grupo de las arcillas, como illita, esmectitas (montmorillonita cálcica y sódica) y caolinita. La illita proviene de la meteorización de minerales ricos en potasio y con concentraciones moderadas de sílice (micas y feldespatos potásicos); las esmectitas son el producto inicial de la meteorización de minerales de Fe, Mg y

Ca y de vidrio volcánico y requieren terrenos mal drenados, pH alcalino y altas concentraciones sílice y bajas de K y la caolinita es la más estable en meteorización ácida y requiere climas húmedos, suelos ácidos lixiviados y buen drenaje. En condiciones de meteorización extrema aparecen los depósitos de lateritas (goethita) y bauxita (gibsita). Todos estos productos se forman por la preservación en la fase sólida de aluminio, debido a que es prácticamente insoluble en aguas naturales, y cantidades variables de sílice, que alcanza casi el 80% en las montmorillonitas, disminuye a cerca del 30% en la caolinita y desaparece en la bauxita.

Una herramienta adecuada y simple para estudiar este proceso son los diagramas de campos de estabilidad que se vuelven especialmente útiles cuando, por falta de determinaciones de aluminio, no puede realizarse los cálculos termodinámicos correspondientes.

Estos gráficos se basan en los desarrollos termodinámicos de Garrels y Christ (1965) y su potencialidad quedó demostrada en un trabajo dedicado a caracterizar los distintos tipos de meteorización actuantes sobre rocas cristalinas de Europa y África (Tardy, 1971). Las constantes de equilibrio entre minerales primarios y secundarios pueden calcularse a partir de conocer los valores de la energía libre de formación y de reacción de las especies involucradas. En base a estos datos pueden delimitarse diferentes campos dentro de diagramas que en su eje de abscisas representan la concentración de sílice y en ordenadas, el valor de la relación entre las actividades de cada uno de los cationes principales y del hidrógeno. Cada uno de los campos se asocia a una determinada fase silicatada primaria o algunos de sus posibles productos de meteorización y la ubicación de los puntos representativos de las muestras de agua en uno de dichos campos, refleja una condición de estabilidad entre la solución y el silicato correspondiente.

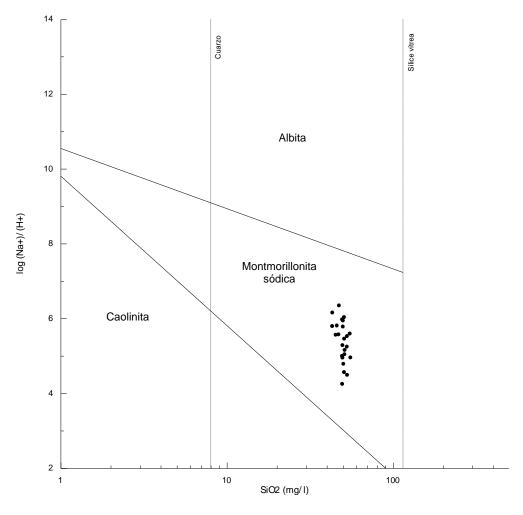


Ilustración 20: Diagrama de estabilidad para plagioclasas.

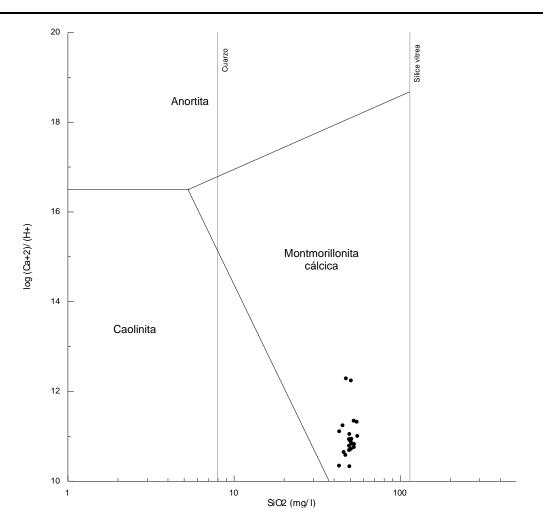


Ilustración 21: Diagrama de estabilidad para plagioclasas.

Otro compuesto que desempeña un rol relevante en la hidroquímica de los sistemas silicatados es la sílice amorfa, ya que por su solubilidad (115 a 140 mg/l a 25 °C) se mantiene subsaturada en aguas que están en equilibrio respecto a cuarzo.

Las fuentes principales de sílice en ambientes sedimentarios son los compuestos biogénicos y los vitroclastos. La sílice biogénica puede estar presente bajo la forma de silicofitolitos, formados por la silicificación de células de gramíneas, cuya abundancia fue reconocida, por diversos autores, en los suelos y sedimentos loéssicos de la llanura Chaco-Pampeana Argentina.

En la misma región, los análisis geoquímicos de ceniza volcánica o de concentrados de vitroclastos, muestran el carácter riolítico a andesítico del material vítreo que acompaña a los sedimentos loéssicos, con lo cual su hidrólisis aportaría al agua, además de sílice, proporciones variables de sodio y calcio. Además, se ha propuesto que esta fase sería una fuente potencial de flúor y arsénico.

Intercambio Iónico

El intercambio iónico es el proceso de sorción más frecuente y consiste en el reemplazo de cationes o aniones disueltos, que son retenidos por la fase sólida (adsorción), por otros cationes o aniones que son liberados en la solución (desorción). El proceso más frecuente en los sistemas hidrogeoquímicos es el intercambio catiónico, que, en una secuencia de intensidad de retención decreciente, involucra a los cationes Ba²⁺; Sr²+; Ca²⁺; Mg²⁺; Be²⁺; Cs⁺; Na⁺ y Li⁺.

La capacidad de intercambio indica cuántos miliequivalentes puede cambiar una fase sólida por cada 100 g de la misma. Cuando el total de cationes intercambiables (TCI) del material resulta muy superior a las concentraciones totales de cationes del agua, puede asumirse que la fase sólida se comportará como un intercambiador ilimitado.

Los materiales que se comportan como mejores intercambiadores son de tamaño coloidal, ya que por tratarse de un proceso que ocurre en la interfaz sólido-líquido, cuanto más fina sea su granulometría, mayor será la superficie específica y más eficiente será el proceso. Además, los coloides se caracterizan por un desbalance en su carga neta superficial que les permite mantener adsorbida una capa de iones, que pueden ser reemplazados por otros disueltos en agua. La tendencia a la adsorción de cationes o aniones dependerá del pH, ya que a valores de pH elevado prevalecerá una carga superficial negativa y viceversa. Entre los materiales naturales que se destacan como intercambiadores están los minerales del grupo de las arcillas (caolinita, halloisita, montmorillonita, illita, vermiculita, etc.), la materia orgánica y oxihidróxidos metálicos.

caolinita 3-15 meq/100g
illita y clorita 10-40 meq/100g
montmorillonita 80-150 meq/100g
Vermiculita 100-150 meq/100g
Goethita y Hematita > 100 meq/100g
Materia orgánica 150-400 meq/100g (a pH = 8)

Tabla 4: Capacidad de intercambio de algunos materiales (modificado, de Langmuir, 1997).

Por tratarse de una reacción de equilibrio, obedece la ley de acción de masas y puede obtenerse su constante de equilibrio (o coeficiente de selectividad). La siguiente es una ecuación representativa de un proceso de intercambio entre un catión divalente A y otro monovalente B (donde -X representa el ion adsorbido):

$$1/2A^{2+} + B-X = 1/2A-X_2 + B^{+}$$

La ecuación estaría controlada por la constante de equilibrio siguiente:

$$KA/B = [A-X_2]^{0,5} [B^+] / [B-X] [A^{2+}]^{0,5}$$

Sin embargo, la constante no depende solamente de la temperatura, la presión y la fuerza iónica (y en algunos casos del pH), sino también de las características y composición del intercambiador. Por ello, su cálculo se realiza mediante convenciones obtenidas experimentalmente. Una de las más usuales es la convención de Gaines-Thomas (Appelo y Postma, 1994), según la cual puede reescribirse que:

$$KA/B = \beta A^{0,5} [B^+] / \beta B [A^{2+}]^{0,5}$$

Donde β es la fracción equivalente que en el caso del catión A es igual a: $\beta A = \text{meq A-X}_2 / 100 \text{ mg / TIC}$ (meq/I).

Para determinar la factibilidad termodinámica de la reacción y el sentido en que progresará, debe compararse el resultado de la última ecuación con el valor de equilibrio. Si resultan iguales significa que la solución y el intercambiador se encuentran en equilibrio, mientras que si es menor la reacción progresará espontáneamente hacia la derecha (se desorberá B) y viceversa, si es mayor.

Una de las situaciones hidrogeológicas favorables para la ocurrencia de un proceso de intercambio catiónico se da en las zonas de intrusión marina, donde el agua de mar, rica en sodio, toma contacto con sedimentos continentales que poseen calcio intercambiable. El proceso opuesto es frecuente en ambientes continentales cuando el agua de infiltración, generalmente bicarbonatada cálcica, toma contacto con sedimentos que pueden cambiarlo por sodio. Lo mismo sucede cuando el agua de recarga queda en desequilibrio con el material acuífero, luego de haberse enriquecido en calcio al atravesar un nivel calcáreo, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 + 2Na_{ex} = Ca_{ex} + 2Na^+ + 2HCO_3$$

Dicho intercambio se traducirá en una disminución de la dureza ("ablandamiento") del agua, en valores elevados de la relación Na/Cl y en valores negativos del índice de cambio de bases.

Reacciones Redox

Especialmente en ciertos ambientes hidrogeológicos, las reacciones redox juegan un papel importante en la modificación de la composición química del agua. Se trata de un proceso de transferencia de electrones que consta de dos reacciones electroquímicas parciales, la oxidación y la reducción, que se balancean recíprocamente (no hay electrones libres). Cuando se plantea la reacción sólo en un sentido se denomina "media reacción" y puede describirse con la siguiente ecuación genérica:

especie oxidada + nº de electrones = especie reducida

Debe tenerse en cuenta que por su cinética lenta, la mayoría de las reacciones del redox en los sistemas acuosos naturales no se rigen por la ley de acción de masas y su equilibrio se expresa a través del potencial redox (Eh en voltios), calculado mediante la ecuación de Nerst:

$$Eh = Eh_0 + (R.T / n.F) \cdot ln < ox > / < red > = Eh_0 + (0.0591 / n) \cdot log < ox > / < red > (a 25°C)$$

Dónde: Eh_0 es el potencial redox estándar de un sistema, cuando las actividades de la especie oxidada y reducida son iguales (Eh_0 =(R.T/n.F).ln K)

R es la constante de los gases (8,315 J/K mol)

T es la temperatura absoluta (ºK)

n es el número de electrones transferidos

F es la constante de Faraday (96484 C/mol = J/V mol)

<ox> y <red> es la actividad de la especie oxidada y reducida, respectivamente.

Otro parámetro usual es la expresión adimensional pE que, cuando n=1, se relaciona con Eh a través de la formula siguiente:

$$pE = 16,9 . Eh$$

Una reacción se podrá producir cuando su potencial sea menor al del sistema, que puede medirse potenciométricamente o deducirse calculando el equilibrio redox para un determinado par iónico. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la medición directa integra el potencial de varias reacciones en condición de no equilibrio o de equilibrio parcial.

Los elementos potencialmente aptos de intervenir en reacciones redox son aquellos que tienden a transferir electrones, y en consecuencia cambiar su estado de oxidación, según las condiciones oxidantes o reductoras del sistema. Las reacciones siguientes son algunas de las más frecuentes en aguas naturales (Langmuir, 1997):

$$NO_2^- + 8H^+ + 6e^- = NH_4^+ + 2H_2O (Eh_0=0.892)$$

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O (Eh_0=0.845)$$

$$Fe (OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O (Eh_0=0.975)$$

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} (Eh_0=0.77)$$

$$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S (aq) + 4H_2O (Eh_0=0.301)$$

$$Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 14e^- = FeS_2 (pirita) + 8H_2O (Eh_0=0.362)$$

Para establecer la ocurrencia de las reacciones anteriores, además de su factibilidad termodinámica, debe tenerse cuenta que en ciertos casos se trata de procesos bioquímicos catalizados por la acción bacteriana, como la nitrificación (nitrosomonas y nitrobacter) y la reducción de sulfatos (sporovibrio desulfuricans).

Los diagramas de estabilidad (o diagramas Eh-pH) son empleados en hidroquímica para conocer ocurrencia y movilidad de varios iones menores (hierro y compuestos del nitrógeno) y elementos traza (arsénico y ciertos metales pesados). Estos gráficos presentan diferentes campos que delimitan las condiciones de estabilidad de las especies disueltas y fases sólidas involucradas en un determinado sistema redox. Su construcción, explicada detalladamente por Garrels y Christ (1965) y Stumm y Morgan (1981), se basa en establecer la relación entre el pH, el Eh y la constante de equilibrio de una determinada reacción de oxidación o reducción.

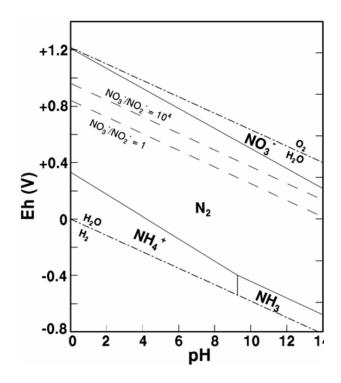


Ilustración 22: Diagramas de estabilidad de los compuestos del nitrógeno a 25 ° C.

Las reacciones redox son especialmente relevantes en ambientes donde se dan condiciones oxidantes, que pueden afectar a los sulfuros metálicos en escombreras, o reductoras, producidas por causas naturales (sedimentos ricos en materia orgánica) o antrópicas (basureros o vertidos de contaminantes orgánicos).

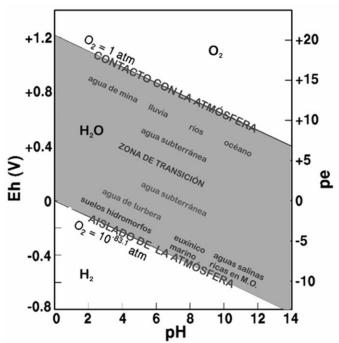


Ilustración 23: Relación Eh/pH para algunos sistemas naturales (Fuente: Técnicas hidrogeoquímicas de Javier Lillo. Modificado de Langmuir, 1997).

3.3. EVOLUCIÓN HIDROGEOQUÍMICA

Un modelo conceptual de evolución hidrogeoquímica es una representación simplificada del sistema donde las variaciones espaciales de la composición del agua se explican a través de un conjunto de procesos modificadores que actúan sobre una solución inicial (el agua de lluvia) durante su circulación en los diferentes subsistemas, de manera que los cambios son el producto de su interacción con la atmósfera y con las distintas fases minerales presentes en la zona no saturada y en el acuífero. Complementariamente, se considera la influencia del "ambiente hidrogeológico" (Tóth, 1970), que resulta de la interacción de aspectos climatológicos, geomorfológicos, geológicos e hidráulicos.

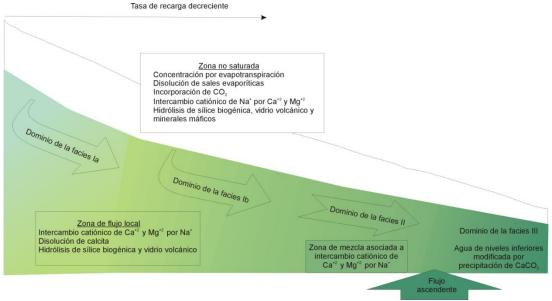


Ilustración 24: Esquematización de un modelo hidrogeoquímico conceptual.

Un modelo evolutivo preliminar parte de la premisa que el agua incorporará una mayor cantidad de sustancias disueltas cuanto más distante y profunda sea su circulación y que en consecuencia se producirán cambios espaciales que, en sentido lateral, determinarán diferentes facies hidroquímicas (sectores distintivos de un acuífero que corresponden a una cierta categoría composicional, según Back, 1961), mientras que las variaciones verticales definen una estratificación hidroquímica.

También es esperable que la mineralización ocurra secuencialmente, según un orden creciente de solubilidad de las distintas sales que aportan los iones principales (Chevotarev, 1955). Así, en las aguas de recarga, con poco de tiempo de contacto, prevalecerán los iones bicarbonato y calcio, pero rápidamente saturarán y serán reemplazados, en las áreas de conducción, por sulfato y magnesio, para finalmente dar lugar a cloruro y sodio, como iones dominantes en las zonas de descarga.

Tabla 5: Secuencia de Chevotareb.

Aniones – Predominantes –	→ Recorrido y tiempo de permanencia en el acuífero →
	$CO_3H^- \rightarrow CO_3H^- y SO_4^- \rightarrow SO_4^- y Cl^- \rightarrow Cl^-$
	→ Aumento de la salinidad →

En la composición catiónica la secuencia análoga sería: $Ca^{++} \rightarrow Mg^{++} \rightarrow Na^{+}$, pero no es tan clara y es mayor el número de excepciones.

Este modelo simple asume que el único proceso actuante es la disolución y que los compuestos involucrados están disponibles, en cantidades significativas (abundancia), en la matriz de acuífero, condiciones que se cumplen en situaciones muy particulares y por ello no se verifica en muchos sistemas hidrogeoquímicos.

El agua disuelve o altera los minerales que encuentra (si tiene tiempo de contacto suficiente para ello) hasta que se alcanza el tope marcado por la constante de equilibrio correspondiente. Ya no disolverá más ese mineral, continuará disolviendo otros minerales con una constante más elevada hasta que de nuevo se alcance el equilibrio. Y así sucesivamente.

La solubilidad de los carbonatos es mucho más baja que la de los sulfatos, que, a su vez, son menos solubles que los cloruros. Por tanto, primero se alcanza el tope para los bicarbonatos, después (raramente) para los sulfatos, y finalmente (casi nunca debido a que la solubilidad es muy elevada) para los cloruros. Un litro de agua puede llegar a disolver 2.100 mg/L de SO_4^- , mientras que puede alcanzar 360.000 mg/L de CI^- . La abundancia, se refiere a la diferente probabilidad que existe de que un agua encuentre minerales que le aporten bicarbonatos, sulfatos o cloruros. Si un agua estuviera en contacto simultáneamente desde su infiltración con minerales que le aportaran todos estos iones, no se produciría la secuencia de Chevotareb, sino que desde el primer momento, las aguas serían cloruradas, puesto que son las sales más solubles. Pero en la realidad, la disponibilidad de las distintas sales es así: siempre existe un aporte de bicarbonatos (el CO_2 del suelo, cuando no existan sales carbonatadas, normalmente calcita, también muy abundante). En segundo lugar, los yesos (sulfato cálcico) son relativamente frecuentes en series sedimentarias y, finalmente, las sales cloruradas son las menos abundantes.

La secuencia de Chevotareb hace pensar en un proceso lineal: el agua al principio de su viaje es bicarbonatada; a medio viaje, sulfatada; al final, clorurada. Aunque esto es cierto para una gota de agua determinada, la distribución de la geoquímica del agua en el subsuelo de una región está mejor descrita por el esquema trazado por Doménico (1972, citado en Freeze y Cherry, 1979). En las grandes cuencas sedimentarias, distingue tres zonas en profundidad:

1. Una zona superior, con flujo activo, generalmente con recorridos cortos y tiempos de permanencia de años o decenas de años. Aguas bicarbonatadas y pocas salinas.

- 2. Una zona intermedia, con flujo menos activo, recorridos más largos y tiempos de permanencia de cientos a miles de años. Aguas más salinas y el anión predominante será el sulfato.
- 3. Una zona inferior, con flujo muy lento, cuando no estancado, largos recorridos y tiempos de miles a millones de años. La salinidad es elevada y el agua es clorurada.

Esto explica que en una misma área puede extraerse agua de composiciones muy distintas aunque la litología sea relativamente homogénea. En la figura se observa que el pozo A capta agua de flujo regional; mientras que el pozo B capta agua de flujo local, de modo que la química resultante puede ser muy distinta entre ambos.

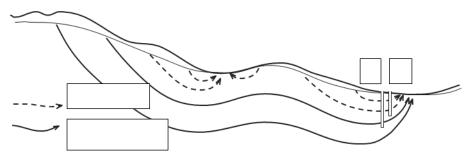


Ilustración 25: Esquema de flujo regional y local en un acuífero.

3.4. INTRODUCCIÓN A LOS CÓDIGOS HIDROGEOQUÍMICOS

Los códigos numéricos son herramientas que permite simular cuantitativamente los modelos hidrogeoquímicos conceptuales descriptos en el punto anterior. Una de sus prestaciones es que permiten estudiar las características termodinámicas del agua, ya que a partir de datos de pH, temperatura y concentración de los distintos iones obtienen una variedad de información, entre la cual se destaca:

- ✓ La distribución de las especies en solución, es decir las formas posibles en que un elemento está disuelto, ya sea como iones libres, ácidos débiles, pares iónicos y complejos. Este cálculo se realiza en forma iterativa a partir de unas condiciones físico-químicas iniciales, hasta alcanzar un criterio de convergencia.
- ✓ El cálculo de la fuerza iónica, de los coeficientes de actividad y de las actividades de los iones libres.
- ✓ El equilibrio químico del agua con diversas fases sólidas, mediante el cálculo de los índices de saturación respectivos.
- ✓ La identificación de las reacciones y la cuantificación de las consecuentes transferencias de masas entre el agua y un cierto número de fases sólidas.

Este último punto puede abordarse con dos tipos de **modelos de balance de masas**, los **directos**, que calculan la evolución de la composición de una solución inicial de composición conocida debida a un conjunto de procesos químicos establecidos, y los **inversos**, que generan varios resultados (procesos químicos) que explican la evolución de una solución inicial a otra final, debida a su interacción con un conjunto de fases establecidas.

Los modelos inversos son los más difundidos y entre ellos se destacan Phreeqc (Parkhurst y Appelo, 2013) y Netpath (Plummer et al., 1994). Como información de entrada requieren las características físico-químicas de las soluciones inicial y final, el conjunto de especies minerales (fases) que interactúan con el agua, la serie de reacciones de probable ocurrencia y las restricciones que se imponen, es decir los distintos elementos cuyas masas deben resultar balanceadas. Generalmente se obtienen varios resultados que satisfacen las restricciones, combinando todas o algunas de las fases y reacciones definidas, y la elección de uno o más de ellos estará mejor orientada cuanto mayor sea el grado de conocimiento del sistema estudiado (Martínez et al., 2000).

MÓDULO 4. Calidad y contaminación de aguas. Calidad. Criterios y normas de calidad del agua para distintos usos: parámetros físico-químicos y bacteriológicos. Contaminación. Fuentes de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas. Hidroquímica y contaminación. Hidroquímica y actividad microbiológica.

4.1. CALIDAD Y CONTAMINACIÓN DE AGUAS

4.1.1. Calidad

La calidad del agua es su aptitud para un uso determinado, definida, a través de normas o estándares, por sus características físico-químicas y biológicas. Así, el concepto de calidad está ligado de manera indisoluble al de uso, considerando su destino como bebida humana o animal, riego, aplicaciones industriales, etc. En ese sentido, el uso que goza de mayor protección, es el consumo humano, mientras que los usos agrícolas o ganaderos, se manejan con recomendaciones. Dada su gran variabilidad, los usos industriales del agua subterránea no suelen presentar normas generales de calidad.

Consumo Humano

El estudio de la calidad del agua destinada a ser consumida por el hombre ha sido, y es, de primordial importancia, interviniendo en el mismo, muchos factores que pueden afectarla. En general se consideran características **organolépticas** (olor, color, sabor y turbidez), **físico-químicas** (iones que por encontrarse en exceso o déficit pueden afectar la salud) y **microbiológicas** (presencia de microorganismo transmisores de enfermedades (vectores hídricos). Para cada característica considerada relevante se establecen un **valor guía** que representa la concentración de un componente que no supone un riesgo significativo para la salud del consumidor si éste utiliza el agua para el consumo humano y los usos domésticos habituales, incluida la higiene personal.

Debe tenerse en cuenta que los valores guía recomendados no son límites estrictos y pueden diferenciarse en aconsejable o recomendable (valor guía de un parámetro dado que garantiza la aptitud del agua para un determinado uso) y tolerable o permitido (valor guía de un parámetro dado que habilita la utilización del agua). Las desviaciones por un periodo breve durante el cual se sobrepasan los valores guía, no significan necesariamente que el agua no sea apta para el consumo. La proporción en que pueda rebasarse un valor guía y el periodo durante el cual pueda prolongarse esta situación sin que ello repercuta en la salud pública, dependerá de la sustancia de que se trate.

La tendencia mundial es a la normalización de las reglamentaciones existentes, no sólo en lo que atañe a la fijación de unos límites admisibles de las características del agua, sino también en lo referente a la metodología de toma de muestras, frecuencia de las mismas y métodos de análisis a utilizar. En tal sentido, la Guía para la Calidad del Agua Potable de la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2006) constituye una referencia internacional, que se compone de capítulos dedicados a las características físicas, químicas, microbiológicas y radiológicas donde se explican los métodos utilizados para obtener los valores guía y los fundamentos clínicos, epidemiológicos y sanitarios para su adopción. También se exponen los métodos de protección y mejoramiento de la calidad del agua, incluida la selección y protección de las fuentes de agua, la elección de los procesos de tratamiento y la protección de las redes de distribución.

De todos los parámetros que figuran en Guía de la OMS, cada país selecciona cuáles incluirá en sus normas de calidad.

Esta elección debe contemplar factores económicos y tecnológicos, ya que de nada sirve proponer estándares de calidad de aguas que establezcan valores guía para una infinidad de parámetros, si luego, su determinación se hace impracticable por no poder contar con laboratorios de control de calidad dotados del instrumental necesario y del personal adiestrado para su manejo. Todos los países tienen legislaciones relacionadas con las aguas de consumo humano, las que sirven para determinar las responsabilidades de los distintos sectores involucrados en la producción, distribución y control del agua potable o agua de bebida.

La normativa Argentina con respecto al agua para suministro público y de uso domiciliario está regida por el Código Alimentario Argentino (CAA), que en su Capítulo 12 (Bebidas Hídricas, Aguas y Aguas Gasificadas) fija las características físicas, químicas (sustancias inorgánicas y orgánicas) y microbiológicas que debe cumplir el agua para ser considerada "Agua Potable de suministro público y Agua Potable de uso domiciliario". Dichas aguas quedan definidas en el Art. 982 como "....la que es apta para la alimentación y uso doméstico. No deberá contener substancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radiactivo en tenores tales que la hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente.

El agua potable de uso domiciliario es el agua proveniente de un suministro público, de un pozo o de otra fuente, ubicada en los reservorios o depósitos domiciliarios". Los valores del guía del CAA para algunos parámetros son:

<u>Características físicas</u>: Turbiedad: máx. 3 N T U Color: máx. 5 escala Pt-Co Olor: sin olores extraños.

Características químicas:

pH: 6,5 - 8,5

Amoníaco (NH4+) máx.: 0,20 mg/l

Antimonio máx.: 0,02 mg/l

Aluminio residual (AI) máx.: 0,20 mg/l

Arsénico (As) máx.: 0,01 mg/l Boro (B) máx.: 0,5 mg/l Bromato máx.: 0,01 mg/l

Cadmio (Cd) máx.: 0,005 mg/l Cianuro (CN-) máx.: 0,10 mg/l

Cinc (Zn) máx.: 5,0 mg/l Cloruro (Cl-) máx.: 350 mg/l Cobre (Cu) máx.: 1,00 mg/l Cromo (Cr) máx.: 0,05 mg/l

Dureza total (CaCO3) máx.: 400 mg/l Hierro total (Fe) máx.: 0,30 mg/l Manganeso (Mn) máx.: 0,10 mg/l Mercurio (Hg) máx.: 0,001 mg/l Níquel (Ni) máx.: 0,02 mg/l Nitrato (NO3-,) máx.: 45 mg/l Nitrito (NO2-) máx.: 0,10 mg/l Plata (Ag) máx.: 0,05 mg/l Plomo (Pb) máx.: 0,05 mg/l

Sólidos disueltos totales, máx.: 1500 mg/l

Sulfatos (SO4=) máx.: 400 mg/l

Selenio (Se) máx.: 0,01 mg/l

Cloro activo residual (Cl) mín.: 0,2 mg/l.

Fluoruro (F-): la cantidad máxima se da en función de la temperatura promedio de la zona, teniendo en cuenta el consumo diario del agua de bebida: - Temperatura media y máxima del año (°C) 10,0 - 12,0,

contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,9: límite superior: 1, 7: - Temperatura media y máxima del año (°C) 12,1 - 14,6, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,8: límite superior: 1,5: - Temperatura media y máxima del año (°C) 14,7 - 17,6. contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,8: límite superior: 1,3: - Temperatura media y máxima del año (°C) 17,7 - 21,4, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), Límite inferior: 0,7: límite superior: 1,2: - Temperatura media y máxima del año (°C) 21,5 - 26,2, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,7: límite superior: 1,0: - Temperatura media y máxima del año (°C) 26,3 - 32,6, contenido límite recomendado de Flúor (mg/l), límite inferior: 0,6; límite superior: 0,8.

<u>Características Microbiológicas</u>: Bacterias coliformes (a 37 °C - 48 hs. - Caldo Mc Conkey o Lauril Sulfato) igual o menor de 3 NMP/100 ml. Escherichia coli: ausencia en 100 ml. Pseudomonas aeruginosa: ausencia en 100 ml. Bacterias mesófilas en agar (APC - 24 hs., a 37 °C): hasta 500 UFC/ml.

Cabe aclarar que la autoridad de aplicación competente podrá admitir valores distintos si la composición normal del agua de la zona y la imposibilidad de aplicar tecnologías de corrección lo hicieran necesario. Para aquellas regiones del país con suelos de alto contenido de arsénico, el valor guía de 0,01 mg/l tiene carácter provisorio hasta contar con los resultados del estudio proyectado por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación sobre "Hidroarsenicismo y Saneamiento Básico en la República Argentina" (Resolución Conjunta SPRel N° 34/2012 y SAGyP N° 50/2012).

Consumo Ganadero

La importancia del agua para bebida del ganado vacuno es notable cuando se considera que el agua representa el 80 % del peso de un ternero recién nacido y algo más del 50 % de una vaca adulta y que pérdidas por deshidratación del 10 % provocan trastornos serios de salud y productividad y con una disminución del 20 % pueden morir.

El agua actúa en el proceso de regulación de la temperatura corporal, en la fermentación del alimento, en la asimilación de nutrientes y en la excreción de desechos, por lo cual una restricción en la ingesta de agua se traducirá en un menor consumo de alimento con retrasos de crecimiento, pérdida de peso y de producción de leche. Además, el agua mantiene la fluidez de la sangre y la elasticidad de los tejidos.

La definición de estándares de calidad es dificultosa ya que la tolerancia de los animales es variable según el tipo de animal. En general, los rumiantes son más tolerantes que los monogástricos, aunque también influyen la especie, raza y edad. Puede establecerse el siguiente orden de resistencia a la salinidad:

Ovino > Bovino para carne > Bovino Lechero > Equino > Cerdo > Aves de corral 12.000 10.000 7.000 6.500 6.000 2.900 mg/l

También inciden otros factores como:

- ✓ Clima: cuanto más cálidos menor tolerancia. El consumo de agua por kg., de materia seca se duplica cuando la temperatura media pasa de 12 a 30 ºC.
- ✓ Alimentación: los pastos tiernos aumentan la tolerancia. Un mayor contenido de materia seca aumenta la tolerancia a sales diarreicas pero incrementa la ingesta de agua, al igual que los alimentos de alto valor proteico. Una mayor digestibilidad aumenta la tolerancia.
- ✓ Tiempos de exposición: períodos menores aumentan la tolerancia. No confundir con el tiempo de residencia (acostumbramiento) que importa en los traslados y mejora la tolerancia.
- ✓ Tipo de explotación: el nivel de tolerancia disminuye en el siguiente orden: cría-invernada-tambo. También depende del nivel de producción, ya que las explotaciones intensivas disminuyen la tolerancia.

Un criterio cualitativo general establece que las sales obtenidas mediante combinaciones hipotéticas de los iones disueltos, tienen un orden de peligrosidad que, de mayor a menor, sería:

$$NaCl < CaCl_2 < MgCl_2 < CaSO_4 < Na_2SO_4 < MgSO_4$$
.

Entre las diversas guías referidas a la bebida del ganado bovino, una de las más difundidas es la propuesta por Bavera et al. (1979):

Explotación						
Cría	Tambo- Inverne	TSD	Cloruro de sodio	SO ₄	Mg ⁺²	NO ₃
Deficiente	Deficiente	< 1.000	-	-	-	-
Satisfactoria	Muy Buena	> 1.000	1.000	1.000	200	50
Muy Buena	Buena	< 2.000	2.000	1.000	250	200
Buena	Aceptable	< 4.000	4.000	1.500	300	300
Aceptable	Mala Usable	< 7.000	7.000	2.500	400	400
Mala Usable	-	< 11.000	11.000	4.000	500	500
Uso condicionado	-	< 13.000	-	7.000		

Tabla 6: Capacidad de intercambio de algunos materiales (modificado, de Langmuir, 1997).

Riego

Existen muchas clasificaciones establecidas para aguas destinadas al riego. Una de las más utilizadas es la basada en el diagrama del Laboratorio de Salinidad de EEUU (Richards, 1954), que tiene en cuenta a la concentración total de sólidos disueltos (expresada mediante la conductividad eléctrica, en μ S/cm) y la concentración relativa de sodio con respecto al calcio y magnesio (en meq/l), denominada relación de adsorción de sodio (RAS).

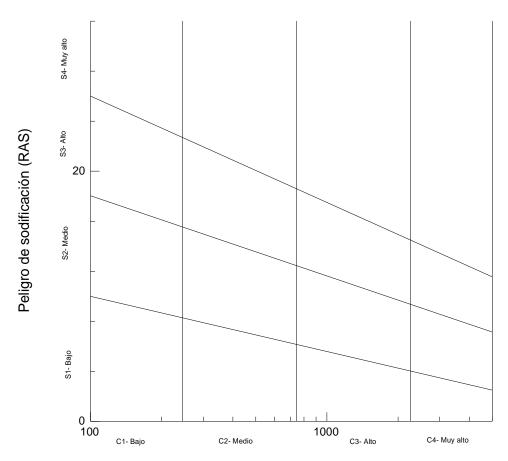
RAS =
$$rNa + / \frac{1}{2} (rCa^{2+} + Mg^{2+})^2$$

En el diagrama quedan definidas 16 categorías del agua establecidas al combinar las distintas clases resultantes de los peligros de salinización (C1 a C4) y de sodificación (S1 a S4).

C-1: Agua de baja salinidad. Conductividad entre 100 y 250 μ S/cm, correspondiendo aproximadamente a 64-160 mg/l de sólidos disueltos. Puede usarse para la mayor parte de los cultivos en casi todos los suelos, con muy poco peligro de que desarrolle salinidad. Es preciso algún lavado, que se logra normalmente con el riego, excepto en suelos de muy baja permeabilidad.

C-2: Agua de salinidad media. Conductividad entre 250 y 750 μ S/cm, correspondiendo aproximadamente a 160 - 480 mg/l de sólidos disueltos. Puede usarse con un grado moderado de lavado. Sin excesivo control de la salinidad se pueden cultivar, en la mayoría de los casos, las plantas moderadamente tolerantes a las sales.

- C-3: Agua altamente salina. Conductividad entre 750 y 2250 μ S/cm, correspondiendo aproximadamente a 480 1440 mg/l de sólidos disueltos. No puede usarse en suelos de drenaje deficiente. Selección de plantas muy tolerantes a las sales y posibilidad de control de la salinidad del suelo, aún con drenaje adecuado.
- C-4: Agua muy altamente salina. Conductividad superior a 2250 μ S/cm, correspondiendo aproximadamente a más de 1440 mg/l de sólidos disueltos. No es apropiada en condiciones ordinarias para el riego. Puede utilizarse con una selección de cultivos en suelos permeables, de buen drenaje y con exceso de agua para lograr un buen lavado.
- S-1: Agua baja en sodio. Puede usarse en la mayoría de los suelos con escasas posibilidades de alcanzar elevadas concentraciones de sodio intercambiable. Los cultivos sensibles como los frutales de pipa, pueden acumular cantidades perjudiciales de sodio.
- S-2: Agua media en sodio. Puede presentar un peligro en condiciones de lavado deficientes, en terrenos de textura fina con elevada capacidad de intercambio catiónico, si no contienen yeso.
- S-3: Agua muy alta en sodio. En la mayor parte de los suelos puede alcanzarse un límite de toxicidad de sodio intercambiable, por lo que es preciso un buen drenaje, lavados intensos y adiciones de materia orgánica. En los suelos yesíferos el riesgo es menor.
- S-4: Agua muy alta en sodio. En general es inadecuada para riego, excepto con salinidades bajas o medias, siempre que se pueda posibilitar su empleo con la disolución de calcio del suelo, el uso de yeso o de otros elementos.



Peligro de salinización (C.E. en micromhos/cm)

Ilustración 26: Diagrama del Laboratorio de Salinidad de EEUU (Richards, 1954).

Otra calificación del agua para riego es la guía propuesta por la FAO (Ayers y Wescott, 1985), que toma en cuenta cuatro problemas potenciales: 1) Salinidad (estimada por la conductividad eléctrica o el total de sólidos disueltos), 2) Infiltración (evaluado por la combinación de valores de la relación de adsorción de sodio (RAS) y conductividad eléctrica), 3) Toxicidad a los cultivos por iones específicos y 4) Efectos misceláneos (diversos parámetros que pueden afectar el rendimiento o valor comercial de los cultivos o reducir la vida útil del sistema de riego).

Debe tenerse en cuenta que los compuestos tóxicos impactan de manera diferente en función de la sensibilidad del cultivo, que para el caso del boro se agrupan en:

- ✓ Cultivos sensibles (hasta 1 mg/l): poroto, pera, manzana, naranja, almendros, ciruela, durazno, damasco, limón, mora, chaucha, apio, rábano, etc.
- ✓ Cultivos semitolerantes (1 a 2 mg/l): tomate, rabanito, maíz, pimiento, etc.
- ✓ Cultivos tolerantes (2 a 4 mg/l): uva, aceituna, lechuga, zanahoria, cebolla, arvejas, alfalfa, trigo, centeno, avena, arroz, girasol, higo, coliflor, papas, etc.
- ✓ Cultivos muy tolerantes (más de 4 mg/l): dátil, remolacha, espárrago, espinaca, césped, algodón, cebada, etc.

Tabla 7: Clasificación de agua para riego según la FAO (CE en dS/cm, iones específicos y TSD en mg/l).

Droblemes noten	Grado de restricción				
Problemas poten	Ninguno	Ligero a moderado	Estricto		
Salinidad	CE		< 0,7	0,7-3,0	> 3,0
Samiluau	TSD		< 450	450-2000	> 2000
	RAS = 0-3	CE	≥ 0,7	0,7-0,2	< 0,2
	RAS = 3-6	CE	≥ 1,2	1,2-0,3	< 0,3
Infiltración	RAS = 6-12	CE	≥ 1,9	1,9-0,5	< 0,5
	RAS = 12-20	CE	≥ 2,9	2,9-1,9	< 1,9
	RAS = 20-40	CE	≥ 5,0	5,0-2,9	< 2,9
	Sodio (riego superficial)		< 3	3-9	> 9
	Sodio (riego con aspersores)		< 70	> 70	
Toxicidad de iones	Cloro (riego superficial)		< 140	140-350	> 350
específicos	Cloro (riego con aspersores)		< 100	> 100	
	Boro		< 0,7	0,7-3	> 0,3
	Bicarbonato (aspersores elevados)		< 90	90-500	> 500

4.2. CONTAMINACIÓN

El término contaminación se puede definir de modo tan amplio que resulta difícil definir un concepto general y por ellos suele sustituírselo por una combinación de términos más particulares. Como la identificación de la contaminación depende frecuentemente de la presentación de pruebas verosímiles, la definición ideal sería una extensa lista de normas y criterios mediante los cuales se podría determinar con precisión en qué sentido un medio específico se puede considerar deteriorado. Algunas conceptualizaciones generales definen contaminación como la "modificación de la composición del agua, por la actividad directa o indirecta del hombre, en una medida tal que su aptitud se ve restringida para todos o algunos de los usos para los podía servir en su estado natural (Custodio y Llamas, 1983); la alteración de las propiedades físicas, químicas y/o biológicas del agua, por la acción de procesos naturales o artificiales que producen resultados indeseables (Auge, 2004) y la presencia o concentración anormal de un factor físico, químico o biológico que ocasiona una alteración del rango normal de la calidad natural de las aguas (Escuder et al., 2009).

4.2.1. Fuentes de Contaminación

Las potenciales fuentes de contaminación se clasifican según el modo de disposición, en **puntuales** y **difusas**. Las fuentes puntuales son aquellas en que la carga contaminante se produce en una superficie reducida (pozos ciegos, basurales, ganadería a corral, vertidos), mientras que en las difusas, la superficie de disposición es amplia (ganadería extensiva, aplicación de agroquímicos).

Los contaminantes involucrados dependen del tipo de actividad generadora, que puede ser de origen urbano, industrial y rural. Los compuestos presentes en la carga contaminante pueden ser **inorgánico**s, entre los que se cuentan diversos compuestos generalmente persistentes y móviles (sales, compuestos del nitrógeno y metales pesados) u **orgánicos**, tales como microorganismos y compuestos peligrosos para la salud humana y el ambiente con un grado variable de degradación, movilidad y solubilidad en agua (hidrocarburos y derivados, plaguicidas y solventes organoclorados).

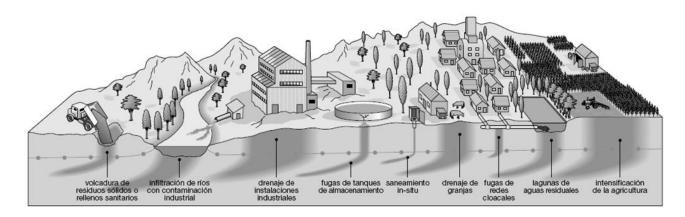


Ilustración 27: Fuentes de contaminación de aguas subterráneas.

Tabla 8: Origen de los principales tipos de contaminantes. ((a): Puede incluir componentes industriales (b): Puede ocurrir en áreas no industriales; U/R: Urbano/Rural; P/L/D: Puntual, Lineal, Difusa; N: Nutrientes, F: Patógenos Fecales, O: Compuestos Microorgánicos Sintéticos y/o Carga Orgánica, S: Salinidad y M: Metales Pesados). (Modificado de Foster el al., 2003).

Origen	Actividad	Ámbito	Disposición	Contaminantes
	saneamiento sin alcantarillado	U/R	P - D	N - F -O
z	fugas de alcantarillado (a)		P - L	O – F - N
CIÓ	lagunas de oxidación sin revestimiento (a)	U/R	Р	O – F - N
URBANIZACIÓN	descarga de aguas servidas sobre terrenos (a)	U/R	P - D	N – S – O - F
N	descarga de aguas servidas a ríos (a)	U/R	P - D	N – O - F
RB,	lixiviación de rellenos sanitarios (a)	U/R	Р	0 – S - M
D	tanques de combustible	U/R	P - D	0
	drenaje de carreteras	U/R	P - D	S - O
	fugas de tanques y tuberías (b)	J	P - D	0 - M
	derramamientos de productos químicos	U	P - D	0 - M
ب ٥	lagunas de agua de procesamiento y efluentes sin	U	Р	O – M - S
OLL	revestimiento			
DESARROLLO INDUSTRIAL	descarga de efluentes sobre terrenos	J	P - D	O – M - S
SA	descarga de efluentes a ríos	U	P - L	O – M - S
2 5	lixiviado de rellenos de residuos sólidos	U/R	Р	O – M - S
	drenaje de patios	U/R	Р	0 - M
	emisiones gaseosas	U/R	D	S - O
	cultivos con agroquímicos	R	D	N - O
AS	cultivos con irrigación	R	D	N – O - S
AS 4RL	cultivos con estiércol, lodo, desperdicios	R	D	N – O - S
TIC,	cultivos con irrigación de aguas residuales	R	D	N – O – S - F
PRÁCTICAS AGROPECUARIAS	cría de ganado/procesamiento de cosechas			
PR	a) lagunas de efluentes sin revestimiento	R	Р	F – O - N
AG	b) descarga de efluentes sobre terreno	R	P - D	N – S – O –F
	c) descarga de efluentes a ríos		P - L	O – N –F
	cambios de régimen hidráulico		P - D	S - M
RÍA	descarga de aguas de drenaje,	R/U	P - D	M - S
MINERÍA	lagunas de agua de procesamiento o lodo sin	R/U	Р	M - S
Ξ	revestimiento			
	lixiviado de rellenos de residuos sólidos	R/U	Р	S - M

4.2.2. Contaminación de origen urbano

Las aguas residuales domésticas y los desechos sólidos contienen altas concentraciones de organismos fecales, de materia orgánica y de compuestos nitrogenados. Si se vierten directamente al suelo y se infiltran, pueden contaminar el agua subterránea con organismos patógenos bacteriales y virales, compuestos del nitrógeno, detergentes, y otras sustancias químicas. La mayor amenaza sobre la calidad del agua subterránea se presenta cuando se urbaniza un área sin alcantarillado, sobre acuíferos vulnerables con niveles freáticos poco profundos, con infiltración de aguas residuales y de ríos contaminados por descarga de desagües y con lixiviación de desechos domésticos en vertederos, y en menor grado, de rellenos sanitarios.

Bajo algunas condiciones hidrogeológicas, los sistemas de saneamiento in situ presentan el riesgo de una migración directa de bacterias y virus patógenos hacia acuíferos subyacentes. La contaminación de los suministros de aguas subterráneas, debido a un saneamiento sin alcantarillado, ha constituido una de las causas comprobadas de transmisión de agentes patógenos en numerosos brotes de epidemia.

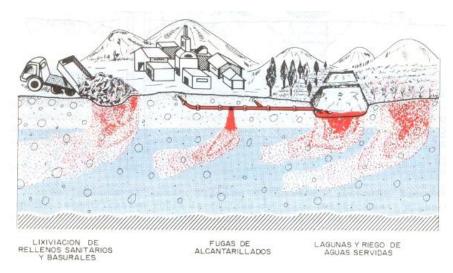


Ilustración 28: Ejemplo de contaminación de origen urbano (Foster, 1987).



Ilustración 29: Contaminación de un acuífero por falta de sistema de cloacas.

4.2.3. Contaminación de origen industrial

Numerosas industrias producen desechos líquidos, conocidos como efluentes, con concentraciones elevadas de compuestos orgánicos peligrosos y metales pesados. Aún a muy bajas concentraciones, algunas de estas sustancias químicas, son tóxicas, carcinogénicas o mutagénicas.

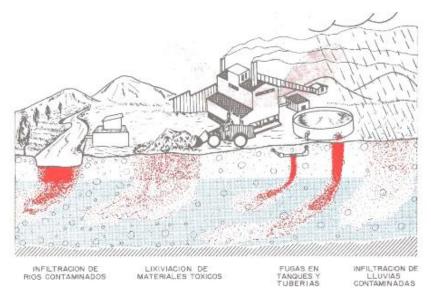


Ilustración 30: Ejemplo de contaminación de origen industrial (Foster, 1987).

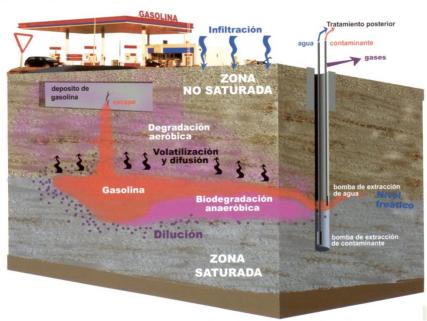


Ilustración 31: Contaminación de un acuífero por actividad industrial.

En muchos casos los efluentes que contienen tales sustancias químicas, se descargan en el ambiente sin tratamiento previo que reduzca sus efectos nocivos y se incorporan al agua subterránea por infiltración desde lagunas, fosas y ríos. En otros casos, las sustancias químicas, penetran en el suelo antes o durante su uso industrial, como resultado de derrames o fugas de los tanques y tuberías. La minería es un caso especial de industria que puede tener un impacto significativo sobre la calidad del agua subterránea, por compuestos originados por la lixiviación de escombreras.

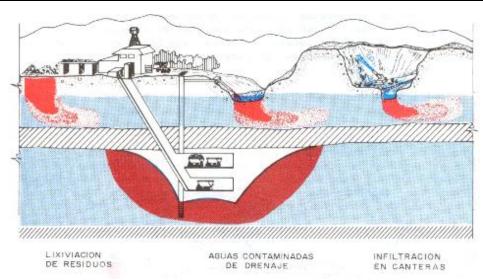


Ilustración 32: Contaminación por actividad minera (Foster, 1987).

4.2.4. Contaminación de origen agrícola

Las prácticas agrícolas siempre ejercen una gran influencia sobre la calidad de agua subterránea y pueden causar problemas serios, bajo ciertas circunstancias. Su influencia es grande debido a que suelen afectar áreas de recarga de acuíferos. Los sistemas intensivos y de monocultivo, con grandes aplicaciones de fertilizantes químicos y pesticidas, requieren una atención particular. A esto puede agregarse la influencia de la irrigación excesiva que resulta en la lixiviación de sales, nutrientes y pesticidas. La descarga de efluentes sin control proveniente de la cría intensiva de ganado también puede producir, localmente, una contaminación orgánica significativa del agua subterránea.

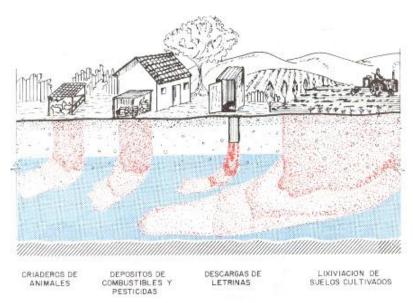


Ilustración 33: Contaminación por actividad agrícola (Foster, 1987).

Algunas prácticas del uso del suelo pueden causar contaminación de tipo difusa de las aguas subterráneas por nutrientes introducidos mediante la aplicación de fertilizantes, y por pesticidas. En el caso de los fertilizantes se debe notar (Foster e Hirata, 1991) que el nitrato lixiviado se deriva de la acumulación de nitrógeno total en el suelo y solamente una menor parte se deriva directamente del fertilizante aplicado en un año dado. El fosfato y el potasio no son, en general, lixiviados de tierras cultivadas en cantidades significativas debido a su fuerte retención en el suelo.

Tabla 9: Comportamiento de distintos tipos de fertilizantes en el suelo.

	A depreión on al	Movilidad en		Transformación		Posibles	
Tipo	Adsorción en el Suelo	Suelo				Contaminantes	
		Baja	Alta	Química	Bioquímica	Catión	Anión
De Nitrógeno							
Nitrato de calcio	Baja, solo Ca	Baja	Alta		*	NH_4	NO ₃ , NO ₂
Salitre de amonio	Parcial, solo NH₄	Baja	Alta		*	NH_4	NO ₃ , NO ₂
Salitre de sodio	Baja, solo Na	Baja	Alta		*	NH_4	NO ₃ , NO ₂
Salitre de potasio	Baja, solo K	Baja	Alta		*	NH_4	NO ₃ , NO ₂
Salitre de amonio y cal	Aumentado NH ₄ y Ca	Baja	Alta		*	NH_4	NO ₃ , NO ₂
Sulfato de amonio	Parcial, solo NH₄	Baja	Media		*	NH ₄	NO ₃ , NO ₂
Amoníaco líquido	Alta NH ₄	Baja	Alta		*	NH ₄	NO ₃ , NO ₂
Agua amoniacal	Parcial NH ₄	Baja	Alta	*	*	NH_4	NO ₃ , NO ₂
Urea	Parcial NH ₄	Baja	Alta	*	*	NH ₄	NO ₃ , NO ₂
Cianamida cálcica		Baja	Alta	*	*	NH ₄	NO ₃ , NO ₂
Urea-50/amoníaco-50	Parcial NH ₄	Baja	Alta	*	*	NH_4	NO ₃ , NO ₂
De Fósforo							
Superfosfato							HPO ₄
Superfosfato		ıte		*			HPO₄
granulado	ià	ner					
Tri-superfosfato	Muy Alta	nadan Bajo		*			HPO ₄
Fosfatos pulverizados		Extremadamente Bajo		*			HPO ₄
Polvo de Thomas	2	tre		*			HPO ₄
Superfosfato simple +	Ĕ			*			HPO ₄
fosfato crudo							
De Potasio							
Cloruro de potasio	Baja, solo K	Baja	Alta			K	Cl
Cloruro de potasio +	Baja, solo K	Baja	Alta			K	Cl
sulfato de magnesio							
Kainit	Baja, solo K	Baja	Alta			K	Cl
Sulfato de potasio	Baja, solo K	Baja	Media			K	Cl
NPK combinado	Aumentada	Baja	Alta	*	*	K	NO ₂ , NO ₃ , PO ₄

4.3. HIDROQUÍMICA Y CONTAMINACIÓN

La hidroquímica constituye una herramienta fundamental en la detección de la contaminación, ya que ciertas características físico-químicas actúan como indicadoras de un deterioro en la calidad del agua, que puede tener alguno de los orígenes descriptos anteriormente. Además, la hidroquímica puede aplicarse al estudio de sitios contaminados para predecir su evolución espacial y temporal, según las condiciones físico-químicas e hidrológicas del entorno afectado, y seleccionar las técnicas de remediación más efectiva. Para poder satisfacer dichos alcances es necesario identificar las sustancias involucradas en cada caso y conocer su comportamiento en el sistema hídrico.

Una aproximación simplificada, basada sólo en indicadores inorgánicos, muestra que un control de la conductividad eléctrica puede advertir sobre un proceso de salinización, cuya causa deberá ser identificada (sobreexplotación, intrusión marina, efluentes de diversas fuentes, etc.). Cambios en la dureza del agua, acompañados de incrementos de cloruro, pueden ser provocados por los detergentes presentes en los vertidos líquidos domésticos. Variaciones laterales y verticales localizadas (zonación) de las condiciones redox de un sistema hídrico, frecuentemente tienen origen en una fuente puntual de origen orgánico (pe: basureros). Las concentraciones elevadas de metales pesados, generalmente asociadas a disminuciones del pH ("aguas ácidas"), suelen ser indicativas de diversos tipos de contaminación industrial o minera.

Los compuestos del nitrógeno son excelentes trazadores de contaminación, por su carácter conservativo, factibilidad de especiación y flujo advectivo (junto con el agua). Su mayor limitación es que son inespecíficos, ya que pueden provenir de numerosas fuentes, aunque cabe destacar la aparición de métodos discriminantes basados en la aplicación del isótopo nitrógeno 15, que en ciertos casos permiten dilucidar su origen.

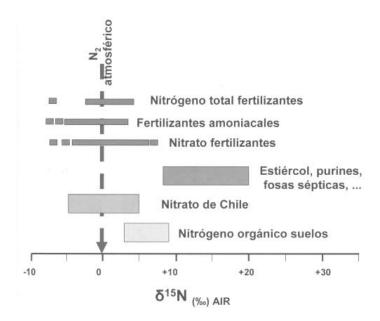


Ilustración 34: Valores de desviación isotópica de ¹⁵N en algunos compuestos naturales y artificiales (Escuder et al., 2009).

4.4. HIDROQUÍMICA Y ACTIVIDAD MICROBIOLÓGICA

Las características físicas - químicas del agua pueden favorecer la presencia de flora bacteriana y, específicamente, la presencia de bacterias reductoras de sulfatos y ferrobacterias, que pueden dar lugar a procesos de corrosión e incrustación dentro de pozos y conductos que transportan agua.

La agresividad de un agua depende de su capacidad para conducir la corriente eléctrica. Un agua poco conductora ocasionará que la actividad de las pilas de corrosión que se puedan formar en la misma sea pequeña, ya que el circuito eléctrico que se cierra a través de ella presenta una resistencia eléctrica elevada; mientras que en las aguas con conductividad eléctrica alta, la actividad de los procesos de corrosión es elevada, y en cortos periodos de tiempo se pueden originar fenómenos muy graves.

La acción del agua sobre algunos metales como el hierro puede provocar problemas de corrosión; asimismo, el equilibrio calcio - carbónico del agua proporciona a ésta, propiedades agresivas o incrustantes que se reflejan en las cañerías y sistemas de impulsión, efectos que pueden sumarse a los motivados por procesos microbianos. Como puede observarse, las formas de corrosión pueden ser diversas. Entre los factores motivadores se encuentran las condiciones del flujo, la composición de los conductos y las características biológicas y físico - químicas del agua.

La corrosión microbiana puede definirse como un proceso metabólico bacteriano que origina o acelera la destrucción de los metales, por lo tanto, la diferencia obvia entre la corrosión e incrustación bacteriana en perforaciones y conductos, con la corrosión electroquímica, es la presencia de bacterias involucradas en estos fenómenos. Entre los diversos grupos bacterianos que pueden dar origen a procesos de bioensuciamiento en pozos y conductos, las más importantes son:

<u>Bacterias del hierro</u>: Las bacterias del hierro (BPH) se pueden definir como un grupo de bacterias aeróbicas que utilizan la oxidación de iones ferrosos y/o manganosos como componentes esenciales de su funcionamiento, removiendo hierro de la solución y precipitándolo como hidróxido férrico insoluble en torno a sus células. Además de su capacidad de depositar óxidos e hidróxidos férricos en torno a sus células, muchas de estas bacterias son capaces de producir polisacáridos gelatinosos extracelulares de características adhesivas. Este material extracelular, reviste la superficie externa de la pared celular y sirve como sitio para la acumulación de hidróxido férrico.

Cuando las BPH están presentes, como por ejemplo Gallionella, se forman tubérculos que a su vez favorecen la acumulación de aniones agresivos como los Cloruros y generan bioensuciamiento (incrustaciones) como consecuencia de los polímeros exocelulares producidos y la precipitación de Cloruros férricos y mangánicos. Inicialmente estas tuberculizaciones son blandas y porosas pero evolucionan con la edad a una textura mas dura, con aspecto de costra y con estructuras cristalinas del hierro muy complejas. El avance de este proceso finalmente queda evidenciado en la disminución de los rendimientos específicos de los pozos por incrustación y engrosamiento de las áreas filtrantes y tramos ciegos.



Foto 1: Incrustaciones de bacterias de hierro en cañerías de bombeo de un pozo.



Foto 2: Tubérculos de hierro con corrosión en cañería galvanizada de pozo luego de 2 años de colocada.

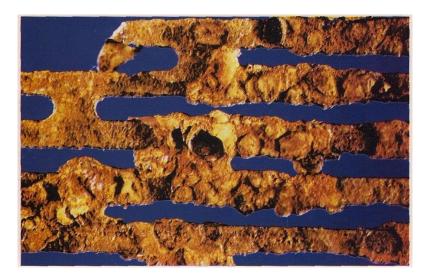


Foto 3: Filtro galvanizado de pozo totalmente tuberculizado y con corrosión extrema.



Foto 4: Material gelatinoso depositado en cañería de impulsión en un pozo.



Foto 5: Agua intensamente coloreada por presencia de bacterias de hierro proveniente de un pozo.

<u>Bacterias reductoras de sulfatos</u>: Las bacterias reductoras de sulfatos (BRS) constituyen un grupo muy diversificado aunque con estrechas relaciones fisiológicas y ecológicas. Aparecen como las principales responsables de los fenómenos de corrosión asistida biológicamente. Su distribución en la naturaleza puede esperarse en cualquier lugar donde se encuentre materia orgánica descomponible, disponibilidad de sulfatos y ausencia de oxígeno.



Foto 6: Bioensuciamiento e incrustación por bacterias reductoras de sulfatos en un acueducto (contenido de manganeso y otros compuestos complejos).

La mayoría de las bacterias relacionadas con el hierro se desarrollan bien en rangos de pH de 6,5 a 9; siendo interesante destacar que bajo condiciones alcalinas (7,5 a 9), los iones ferrosos y manganosos tienden a oxidarse rápidamente mediante procesos físicos y químicos normales. Otro parámetro importante es el potencial redox (Eh) puesto que la precipitación de hierro disuelto o suspendido en el agua puede estar acompañado por variaciones químicas que ocurren naturalmente en el agua y una variable importante en la solubilidad del hierro en las aguas naturales es el Eh o potencial de óxido-reducción.

El índice más utilizado para determinar la incrustabilidad o agresividad el agua es el de Langelier o Indice de Saturación (LSI), que es indicativo del sistema carbonático y, que muchos autores extienden esta relación para indicar si el agua formará precipitados o corroerá la estructura del pozo. Esto debe tomarse con precaución ya que si bien existe cierta correlación, dependerá en gran medida de la cantidad de oxígeno disuelto que contenga el agua. El Indice de Saturación de Langelier (LSI) se define matemáticamente como:

$$LSI = pH - pHs$$

Donde: pH es el valor de ph del agua.

pHs es el valor del pH de saturación.

El **pH** de una solución es normalmente conocido y se mide facilmente.

El **pHs** se obtiene a partir de la ecuación de equlibrio del sistema carbonato que, luego de resolver la misma, queda así:

$$pH_{s} = -\log \left(\frac{K_{a} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \left[Ca^{2+} \right] \cdot \gamma_{HCO_{3}^{-}} \cdot \left[HCO_{3}^{-} \right]}{\gamma_{H^{+}} \cdot K_{sp}} \right)$$

De esta expresión, resulta que si se conoce la concentración de calcio y carbonatos a partir de un análisis de laboratorio, se pueden calcular los coeficientes de actividad. Estos coeficientes son aproximadamente igual a 1, aunque es mejor y más exácto si se hace el cálculo de ellos. En la actualidad, hay numerosos programas de cálculo del LSI y pueden ser encontrados en distintos formatos (programa, hoja de cálculo, etc.).

Tabla 10: Clasificación del tipo de agua en función del Índice de Langelier (LSI).

Índice de Langelier	Tipo de agua
< - 2	Agua Fuertemente Corrosiva
- 2 a – 0,91	Agua Corrosiva
- 0,91 a - 0,11	Agua Ligeramente Corrosiva
- 0,11 a + 0,11	Agua en Equilibrio
+ 0,11 a +0,91	Agua Ligeramente Incrustante
+ 0,91 a + 2	Agua Incrustante
> + 2	Agua Fuertemente Incrustante

Métodos para identificar los problemas de taponamiento, incrustación y bioensuciamiento: La combinación de datos operacionales con el conocimiento de los efectos de bioensuciamiento puede usarse para un diagnostico precoz, el cual será confirmado por análisis posteriores de aguas. Uno de los síntomas que indican condiciones corrosivas en las perforaciones es la existencia de SH₂ (Sulfuro de Hidrógeno o Acido Sulfhídrico) el cual puede detectarse por su olor.

En general, los grupos bacterianos que suelen estudiarse desde el punto de vista cuali-cuantitativo son los siguientes:

- ✓ Bacterias Aeróbicas Totales
- ✓ Bacterias Precipitantes del Hierro (BPH)
- ✓ Bacterias Reductoras de Sulfatos (BRS)

La confirmación de la Presencia/Ausencia de BRS y BPH se realizan medios de cultivos apropiados para tal fin. Para el análisis cuantitativo de BRS y BPH se utiliza actualmente la técnica de la dilución por extinción que consiste en inocular una serie de frascos de tipo antibiótico que contienen el medio de cultivo de composición acorde al grupo bacteriano que se quiere cuantificar.

La manifestación del crecimiento bacteriano esta dado por la turbidez del medio de cultivo que se observa comparando con un frasco sin inocular (blanco) y por los virajes de color que pueden presentar los medios selectivos:

Para la determinación de BRS

- Precipitado negro: debido a la precipitación de SFe (Sulfuro Ferroso).
- Espejado de superficie: ennegrecimiento de la superficie del frasco de cultivo.

Para la determinación de BPH

 Precipitado ocre y sobrenadante incoloro y turbio: debido a la precipitación de Fe(OH)3 (Hidróxido Férrico).



Foto 7: Vista de un ensayo para detección y cuantificación de BPH (Bacterias Precipitadoras de Hierro). Obsérvese la formación de precipitados de Hidróxido Férrico en la interfase líquido – gas.



Foto 8: Vista de un ensayo para detección y cuantificación de BRS (Bacterias Reductoras de Sulfatos). Obsérvese el precipitado negro de Sulfuro Ferroso.



Foto 9: Vista de un ensayo para detección de BPH (Bacterias Precipitadoras de Hierro) y de BRS (Bacterias Reductoras de Sulfatos). Hacia la derecha, obsérvese la coloración ocre en el fondo y en la interfase líquido - gas dado por la formación de Hidróxido Férrico. A la izquierda, obsérvese el precipitado negro de Sulfuro Ferroso.

5. BIBLIOGRAFÍA

Auge, M., 2004. Hidrogeología Ambiental I y II. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-UBA. Disponible en (http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/15910).

Appelo, C. y Postma, D. 1993. Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, 536 pp.

Ayers, R. y D. Westcot, 1985. Water quality for agriculture. FAO, Irrigation and drainage, Paper № 29 rev. 1, Roma. 173 p.

Back, W., 1961. Techniques for mapping of hydrochemical facies. U.S. Geological Survey, Professional Paper 424-D,380-392.

Bavera, G. A., E. E. Rodriguez, H. A. Beguet, O. A. Bocco y J. C. Sanchez, 1979. Aguas y Aguadas. Ed. Hemisferio Sur, 284 p, Buenos Aires.

Candela, L., 1993. Toma de muestras de agua: solución del suelo y succión con cápsulas de cerámica. En L. Candela y M. Varela (Eds.): La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas. Teoría, medición y modelos, 111-125, CIMNIE, Barcelona.

Chebotarev, I.I. (1955) Metamorphism of Natural Waters in the Crust of weathering. Geochim. Cosmochim. Acta, 8:22-48.

Custodio, E., 1991. La interpretación hidrogeoquímica como herramienta de estudio y valoración de sistemas acuíferos: aspectos metodológicos generales. En F. Anguita, I. Aparicio, L. Candela y N. F. Zurbano (Eds): Curso Internacional de Hidrología Subterránea-Hidrogeología, estado actual y perspectivas, 121-161, CIMNIE, Barcelona.

Custodio, E. y M. R. Llamas (Eds.). 1983. Hidrología Subterránea. (2 tomos). Omega, 2350 p, Barcelona.

Custodio, E y M.R Llamas. 1996. Hidrología Subterránea. Tomos I y II. Segunda Edición Corregida. Editorial Omega. España.

Drever, J. I., 1982. The geochemistry of natural waters. Prentice-Hall, 388 p, New Jersey.

Escuder, R; Fraile, J; Jordana, S; Ribera, F; Sánchez Vila, X y Vázquez Suñé, E., 2009. Hidrogeología. Conceptos básicos de hidrología subterránea. Ediciones FCIHS. Barcelona. 768 p.

Fetter, C.W. 1988. Applied Hydrogeology. Second Edition. Macmillan.

Freeze, R.A. y J.A. Cherry (1979). Groundwater. Prentice Hall. 604 pp.

Foster, S., 1987. Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution risk and protection strategy. Vulnerability of Soil and Groundwater Pollutants. TNO Committee on Hydrological Research Information Nº38. Ed. By W. Van Duijvenbooden and H. G. Van Waegenigh, The Hague:G9-86.

Foster, S., R. Hirata, D. Gomes, M. D' Elia y M. Paris, 2003. Protección de la Calidad del Agua Subterránea. Ed. Mundi-Prensa. Banco Mundial. Disponible en http://siteresources.worldbank.org/INTWRD/Resources/336486175813625542/GroundwaterQualit yProtectionGuide_Spanish.pdf).

Garcia, R. F., 2010. Apuntes teóricos Hidrogeología. Escuela de Geología. Facultad de Ciencias Naturales. Universidad Nacional de Salta.

García Maurizzio, R. F., 2013. Geología de los Recursos Hídricos. 1º Edición. Asociación Civil Grupo Argentino de la Asociación Internacional de Hidrogeólogos (AIH-GA). 450 pág. ISBN 978-987-27407-2-6.

García, R. F y V. Rocha Fasola. 2013. Trabajos Prácticos Hidrogeología y Geología de los Recursos Hídricos. Escuela de Geología. Facultad de Ciencias Naturales. Universidad Nacional de Salta.

Garrels, R. M. y C. L. Christ, 1965. Solutions, minerals and equilibria. Ed. Freman, Cooper y Co, 450 p, San Francisco.

Guimerá, J., 1993. Metodología de estudio de la contaminación de acuíferos por nitratos. Aplicación al acuífero del Maresme. En L. Candela y M. Varela (Eds.): La zona no saturada y la contaminación de las aguas subterráneas. Teoría, medición y modelos, 197-218, CIMNIE, Barcelona.

Langmuir, D. 1997. Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice-Hall, 600 pp.

Lillo, J. Técnicas Hidrogeoquímicas. Universidad Rey Juan Carlos. PPT en Internet.

Martínez, D. E., E. M. Bocanegra y M. Manzano, 2000. La modelación hidrogeoquímica como herramienta en estudios hidrogeológicos. Boletín Geológico Minero, 111(4): 83-98.

Merkel, B y B. Planer-Friedrich, 2005. Groundwater Geochemistry. D.K. Nordstrom (Ed), 200 p, Springer-Verlag, The Netherlands.

Nativ, R., A. Issar y J. Rutledge, 1983. Chemical composition of rainwater and floodwater in the Negev desert. Israel. Journal of Hydrology, 62:201-223.

Organización Mundial de la Salud, 2006. Guías para la calidad del agua potable. [Recurso electrónico]: incluye el primer apéndice. Vol. 1: Recomendaciones. 3ª edición.

Parkhurst DL, Plummer LN, Thorstenson DC (1980) PHREEQE - A computer program for geochemical calculations.-Rev.U S Geol.Survey Water Resources Inv. Rept. 80 – 96.

Parkhurst, D.L. y C.A.J. Appelo, 2013, Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., available only at http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/.

Plummer, L. N., E. C. Prestemon y D. L. Parkurst, 1994. An interactive code (NETPATH) for modelling NET geochemical reaction along a flow PATH. Version 2.0. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 94-4169, 130 p.

Rosenthal, E., 1987. Chemical composition of rainfall and groundwater in recharge areas of the Bet Shean-Harod multiple aquifer system, Israel. Journal of Hydrology, 89(3/4):329-352.

Stumm, W. y J. J. Morgan, 1981. Aquatic Chemistry. John Wiley and Sons, 2ª ed., 780 p, New York.

Schulz, C. J u R. F. García. 2014. Geohidrología Ambiental. Escuela de Postgrado. Facultad de Ciencias Naturales. Universidad Nacional de Salta.

Tardy, Y., 1971. Characterization of principal weathering types by geochemistry of waters from some European and African cristalline massifs. Chemical Geology, 7:253-271.

Tóth J. 1963. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. J Geophys Res, 68:4795–4812.

Tóth, J. 1970. A Conceptual Model of the Groundwater Regime and the Hydrogeologic Environment. Journal of Hydrology 10: 164 - 176.

Richards, L.A. (Ed), 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils. U.S. Salinity Laboratory Staff, U.S Department of Agriculture, Handbook 60, 160 p.