

Los constituyentes químicos principales de las aguas subterráneas

Total de sólidos disueltos

El total de sólidos disueltos (TSD, STD o SDT) consiste en el residuo seco después de evaporación a 110°C. No es igual al total de los sustancias disueltos en la muestra original por

- gases, que se liberan
- bicarbonato, que se convierte en carbonato
- sulfato, que se convierte en yeso (SO₄ · H₂O)
- algunos iones, que se volatilizan (Cl⁻, NO₃⁻).

Rango de concentraciones: < 10 mg/l (agua de lluvia) – 300,000 mg/l (salmueras). Normalmente el total de sólidos disueltos no debe sobrepasar a 1000 mg/l en agua potable y a 3000 mg/l en agua de riego.

El esquema siguiente presenta una sobrevista de los sólidos disueltos en aguas subterráneas:

Constituyentes principales (1.0 – 1,000 mg/l):

<u>Cationes</u>	<u>Aniones</u>
sodio	bicarbonato
calcio	sulfato
magnesio	cloruro

sílice

Constituyentes secundarios (0.01 – 10.0 mg/l)

hierro	nitrato
potasio	carbonato
	fluoruro

boro

Constituyentes menores

estroncio, litio,	fosfato, nitrito...
mangano, amonio	

Cationes

Calcio (Ca²⁺)

Origen primario (minerales de rocas cristalinas): Plagioclasas, Piroxenos, Anfíboles, Apatita; especialmente en rocas básicas.

Origen de los iones disueltos: Calcita en sedimentos carbonatados (Calizas, Dolomías); Anhidrita, Yeso (CaSO₄). Acuíferos cársticos. Suelos de rocas básicas.

Condiciones para la disolución en el agua subterránea: Disolución de CaCO₃ en presencia de CO₂ (distorsión del equilibrio cal-bióxido de carbono, véase págs. 107–109).

Rango de concentraciones: Disolución saturada: 13 mg/l (agua pura) – 200–300 mg/l (agua con CO₂).— Aguas de gran profundidad (salmueras de Cl⁻) contienen hasta 50,000 mg/l Ca²⁺.

La concepción *dureza de agua* (véase pág. 113) se refiere a la concentración de los cationes Ca²⁺, Mg²⁺.

Magnesio (Mg²⁺)

Origen primario (minerales de rocas cristalinas): Olivino, Biotita, Piroxenos, Anfíboles, etc. especialmente en rocas básicas.

Origen de los iones disueltos: Dolomita en sedimentos carbonatados (Dolomías, Calizas). Generalmente las Calcitas también contienen poco Mg.— Suelos de rocas básicas.

Condiciones para la disolución en el agua subterránea: Como las del Ca, sin embargo, la solubilidad de carbonato de Mg es mucho mayor que la de carbonato de Ca. No obstante la concentración de Mg²⁺ en aguas subterráneas normalmente es menor que la del Ca²⁺ por:

- la abundancia de Ca en la corteza terrestre (Mg no existe en feldespatos)
- la solubilidad lenta de dolomía (no obstante de que el agua del mar contiene 5 veces más Mg²⁺ que Ca²⁺).

Rocas ricas en Mg como acuíferos pueden causar concentraciones del Mg²⁺ más altas que del Ca²⁺.

Rango de concentraciones: normalmente 1 – 40 mg/l, en acuíferos de rocas ricas en Mg: hasta 100 mg/l.

Aguas sulfatadas de alta concentración de Mg²⁺ tienen sabor amargo.

Sodio (Na⁺)

Origen primario (minerales de rocas cristalinas): A diferencia del calcio y del magnesio el sodio no se presenta como uno de los constituyentes fundamentales de las rocas: Plagioclasas (Albita), Nefelinas etc.

Origen de los iones disueltos en el agua subterránea: Halita de rocas evaporíticas, arcillas de sedimentos marinos (Na^+ intercambiable, originado del agua del mar, véase pág. 106) intrusiones de agua del mar en acuíferos costeros.

Condiciones para la disolución: Debido a su solubilidad muy alta (punto de saturación de NaCl (20°): 264,000 mg/l), el Na^+ se concentra en el mar y en cuencas desérticas. El único proceso de movilización de Na^+ de las aguas naturales es el intercambio catiónico (por ejemplo cambio de un agua bicarbonatada cálcica en un agua bicarbonatada sódica y viceversa, véase pág. 106).

Rango de concentraciones: 0.2 mg/l (agua de lluvia) – 100,000 mg/l (salmueras). – Aguas subterráneas de mineralización baja: 1 – 20 mg/l. Aguas minerales cloruradas: > 1,000 mg/l.

Véase Cloruro.

Potasio (K^+)

Origen primario (minerales de rocas cristalinas): Ortoclasa, Biotita, Leucita etc.

Origen de los iones disueltos en el agua subterránea: Silvina (evaporitas), suelos (arcillas).

Condiciones para la disolución en el agua subterránea: A pesar de su gran presencia en la corteza terrestre y de su alta solubilidad, el K^+ se encuentra en una concentración de más o menos diez veces inferior al la del Na^+ , hecho que se debe en primer lugar a su fijación firme en la estructura de las arcillas.

Rango de concentraciones: Mismo orden de magnitud que Na^+ ; sin embargo la mayoría de las aguas subterráneas contiene menos de 10 mg/l de K^+ .

Aniones

Cloruro (Cl^-)

Origen primario: Componente menor de la corteza terrestre: Sodalita y apatita son los únicos minerales que contienen Cl como constituyente fundamental; además contenido en mica, hornblenda, vidrios volcánicos. La gran mayoría del Cl de la corteza terrestre la contiene el agua del mar (100 veces más que en el total de las rocas), probablemente aportado por emanaciones gaseosas.

Origen de los iones disueltos en el agua subterránea: Evaporitas, agua marina atrapada en sedimentos (aguas fósiles, "formation water"), agua de lluvia (junto con el Na como NaCl), suelos de basalto. Véase ejemplo pág. 157).

Condiciones para la disolución en el agua subterránea: Todas las sales del Cl son altamente solubles (véase también Na^+ y K^+). En base a su insensibilidad al intercambio iónico se enriquece más en las aguas subterráneas que el Na^+ .

Rango de concentraciones: 0.1 – 150,000 mg/l. En las regiones lluviosas normalmente < 30 mg/l; en las regiones áridas frecuentemente > 1,000 mg/l. Las concentraciones bajas en acuíferos de rocas libres de Cl (p.e. areniscas cuarcíticas) normalmente provienen de la lluvia (concentraciones en agua de lluvia en zonas costeras: 3 – 6 mg/l, hasta 150 km de la costa: 1 mg/l, hasta 800 km de la costa: 0.3 mg/l).

En zonas áridas el NaCl se enriquece en suelos salados por ascenso capilar y evaporación del agua subterránea.

Sulfato (SO_4^{-2})

Origen primario: El azufre (S) es un constituyente menor en rocas cristalinas, sin embargo se encuentra en sedimentos como constituyente de la pirita, originalmente aportado por emanaciones volcánicas. Por intemperismo (oxidación) se transforma en SO_4^{-2} .

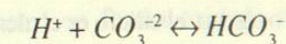
Origen de los iones disueltos: Evaporitas (yeso, anhidrita); suelos de sedimentos y acuíferos que contienen pirita o marcasita; agua de lluvia (< 2mg/l), polvo. El sulfuro de hidrógeno (H_2S) alcanza la atmósfera por emanaciones volcánicas y por reducción bacteriana en zonas pantanosas.

Condiciones para la disolución en el agua subterránea: Los sulfatos se disuelven fácilmente con excepción del sulfato de bario.

Rango de concentraciones: 0.2 mg/l (agua de lluvia y aguas reducidas, véase pág. 105) – 100,000 mg/l (salmueras); en acuíferos sin concentración elevada de SO_4^{-2} o S generalmente < 100 mg/l.

Bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{-2})

Arriba del pH 8.2 el ion HCO_3^- se transforma en CO_3^{-2} según



La transformación corre de la izquierda a la derecha, si

$$\text{pH} < 8.2$$

y de la derecha a la izquierda, si

$$\text{pH} > 8.2.$$

Ya que la mayoría de los aguas subterráneas tienen un pH < 8.2, los aniones del ácido carbónico normalmente están presente como bicarbonato (HCO_3^-).

Origen primario: Bióxido de carbono (CO_2) de la atmósfera y de emanaciones volcánicas.

Origen de los iones disueltos: CO_2 de los suelos (raíces de plantas); intemperismo de calizas, dolomías y rocas carbonatadas arcillosas; acuíferos carbonatadas (cársticos).

Condiciones para la disolución en aguas subterráneas: La disolución de CaCO_3 (MgCO_3) exige la presencia de ácido de carbono libre (CO_2) según pág. 108).

Rango de concentraciones: 10 – 800 mg/l; normalmente 50 – 400 mg/l.

La *alcalinidad* es la cantidad de ácido sulfúrico (1 normal) necesaria para llevar una muestra de agua subterránea a un pH de 4.5. La alcalinidad es debida casi exclusivamente a la presencia de HCO_3^- y CO_3^{2-} .

Nitrato (NO_3^-)

Origen primario (rocas ígneas): Pequeñas cantidades de amoníaco NH_3 o de nitrato soluble en la roca.

Origen de los iones disueltos: La mayor parte del nitrato presente en aguas subterráneas naturales tiene un origen orgánico (descomposición de proteínas, oxidación de la proteína en amoníaco–nitrito–nitrato).

Condiciones para la disolución en aguas subterráneas: El nitrato es tan altamente soluble que se moviliza del agua subterráneas únicamente a través de la actividad orgánica o mediante la evaporación.

Rango de concentraciones: 0.1 – 10.0 mg/l en aguas subterráneas sin contaminaciones. Concentraciones más elevadas normalmente son una indicación para una contaminación antropogénea (hasta > 1000 mg/l por sobre abono en los sembradíos).

Sales de nitrato se encuentran enriquecidas por ascenso capilar y evaporación en los suelos de las zonas áridas. Allí las aguas subterráneas naturales pueden contener concentraciones elevadas de nitrato.

La Sílice

Origen primario (rocas cristalinas): Después del oxígeno, el silicio es el elemento más abundante en la corteza terrestre (minerales silicatados). Pese a ello, el silicio ocupa solamente un lugar secundario entre los elementos disueltos más abundantes.

Origen de la sílice disuelta: Suelos de rocas silicatadas (intemperismo especialmente de feldespatos y de minerales de arcilla).

Condiciones para la disolución: Baja solubilidad en agua, en forma molecular. La solubilidad se aumenta con el pH. Se encuentra en el agua en forma de ácido silícico (H_4SiO_4).

Rango de concentraciones: Normalmente 5 – 40 mg/l; aguas termales hasta 400 mg/l.

Constituyentes menores

Hierro (Fe^{+2} , Fe^{+3}) y manganeso (Mn^{+2} , Mn^{+4})

Origen primario: Magnetita, pirita, biotita, piroxenos, anfíboles, granates.

Origen de los iones disueltos en el agua subterránea: Suelos por intemperismo de estos minerales, acuíferos que contienen estos minerales.

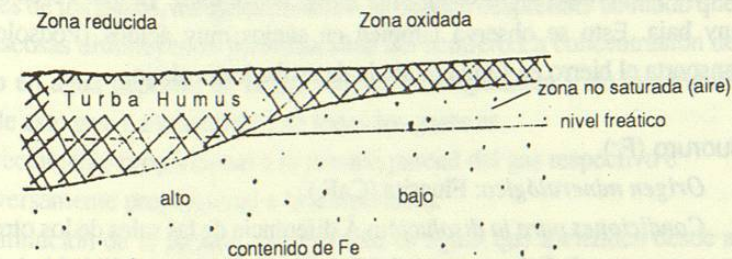
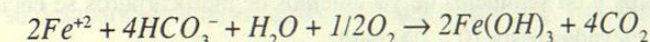


Figura 99: En acuíferos sin zona de aeración, cubiertos de suelos de alto contenido de material orgánico, se encuentran concentraciones elevadas de hierro y de manganeso en el agua reducida. Donde existe una zona de aeración, la concentración del hierro en el agua subterránea está baja.

Condiciones para la disolución: Los productos del intemperismo de los minerales primarios (combinaciones oxidadas del hierro de 3 valencias como goetita, hematita) en pH normal son poco solubles. Como todos los metales pesados el ion de hierro reducido, Fe^{+2} , tiene solubilidad más alta, así que en aguas reducidas se encuentran concentraciones de hierro elevadas (véase figura 99). En salidas de aguas subterráneas reducidas se encuentran precipitaciones de hidróxido de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de color rojizo, formadas por contacto de los iones Fe^{+2} con el aire (véase figura 100) por la reacción siguiente:



A ésta reacción contribuyen actividades de bacterias.

El hierro en forma oxidada se mueve también en complejos orgánicos. Tiene solubilidad en un pH bajo.

Rango de concentraciones: En el caso de concentraciones elevadas normalmente 0.1 – 1 mg/l.

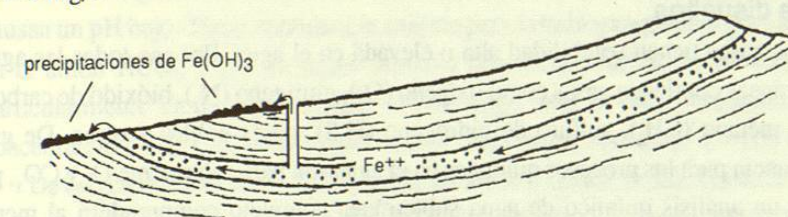


Figura 100: Precipitaciones de hidróxido de hierro en manantiales y pozos indican el carácter reducido del agua subterránea brotando. El hidróxido de hierro se forma por oxidación del Fe^{+2} , causado por el contacto con el aire.

Junto con el hierro muchas veces se observa el **Manganeso** (Mn^{+2} , Mn^{+4}), que tiene propiedades geoquímicas muy similares al hierro. Los óxidos del manganeso de valencias elevadas tienen color negro. Las concentraciones del Mn en el agua subterránea son menores a las del Fe.

Para evitar precipitaciones de hierro y manganeso, las muestras de agua tienen que ser preparadas en el campo por ácido clorhídrico, ya que Fe es soluble en pH muy baja. Esto se observa también en suelos muy ácidos (Podsoles), donde se transporta el hierro en forma oxidada de arriba hacia abajo.

Fluoruro (F⁻)

Origen mineralógico: Fluorita (CaF_2).

Condiciones para la disolución: A diferencia de las sales de los otros halógenos, los compuestos de F tienen una solubilidad baja. Por la solubilidad baja de la fluorita, la concentración del F⁻ en las aguas subterráneas es reducida.

Rango de concentraciones: Generalmente 0,01 – pocos mg/l (límite de tolerancia para agua potable : 1.5 mg/l). Las concentraciones elevadas se encuentran en aguas subterráneas que tienen contacto con vetas de fluorita.

Boro (B)

Origen primario: Algunas turmalinas contienen B.

Condiciones para la disolución en aguas subterráneas: Disuelto como H_3BO_3 (ácido bórico; en estado sólido: mineral *sasolina*). Ácido muy débil; se disuelve fácilmente en agua caliente (aguas termales), pero poco en agua fría.

Rango de concentraciones: Normalmente 0.01 – 1.0 mg/l. En aguas termales de terrenos volcánicos y en salmueras de yacimientos de hidrocarburos se encuentran concentraciones elevadas hasta 10 – 100 mg/l.

El boro es un elemento fundamental para el crecimiento de las plantas, pero resulta tóxico arriba de una concentración de 3 – 4 mg/l en aguas de riego (para cítricos es tóxico desde 0.5 mg/l).— Trazador involuntario para aguas usadas y aguas lixiviadas de basureros, ya que el B se encuentra en muchos detergentes.

Gases disueltos

Muchos gases tienen solubilidad alta o elevada en el agua. Por eso todas las aguas subterráneas contienen gases como oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2), bióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), sulfuro de hidrógeno (H_2S), gases nobles y otros. De gran importancia para los procesos químicos en el agua son particularmente O_2 y CO_2 , por lo que un análisis químico de agua subterránea completo comprenderá al menos estos dos gases. Para preguntas especiales se necesitan análisis de los gases correspondientes.

Por su efecto sofocante el CO_2 puede ser peligroso para el hombre al entrar en pozos, cuevas o captaciones de agua subterránea ricas en este gas. En estos lugares las acumulaciones de CH_4 pueden presentar peligro de inflamación. H_2S en concentraciones arriba de 1.0 mg/l inutiliza el agua para el consumo humano y animal a causa de su olor repugnante y su toxicidad. Por el descenso de presión en las proximidades de los pozos, los gases disueltos se pueden desprender de modo que las burbujas gaseosas disminuyen la permeabilidad del acuífero. La concentración de un gas disuelto en agua depende de la presión, de la temperatura y de la solubilidad individual de este gas. La solubilidad de todos los gases es

- directamente proporcional a la presión parcial del gas respectivo e
- inversamente proporcional a la temperatura.

La disminución de la presión, por ejemplo en aguas que ascienden desde altas profundidades a la superficie en pozos o manantiales, causa la liberación de gases disueltos en forma de burbujas hasta erupciones por el efecto de *gas-lift* (véase pág. 80).

El aumento de la temperatura del agua saliendo de manantiales por el contacto con el aire más caliente causa el desprendimiento de gases disueltos, lo que juega un papel importante en el caso del bióxido de carbono (precipitación de travertino, véase pág. 108).

Oxígeno (O_2)

El O_2 se disuelve fácilmente en el agua en forma tal que éste se infiltra con las aguas de lluvia y alcanza a los acuíferos. Durante su paso subterráneo el O_2 puede ser consumido por oxidación de sustancias reductoras como material orgánico o pirita hasta su desaparición total en aguas reducidas (véase pág. 105, figura 97).

Aguas subterráneas ricas en oxígeno muestran concentraciones de aproximadamente 5 mg/l O_2 .

Bióxido de Carbono (CO_2)

El CO_2 entra en el círculo hídrico subterráneo por las aguas de lluvia y por la producción vegetal en los suelos. Altas concentraciones de CO_2 libre en el agua causan un pH bajo. Tiene importancia enorme para la hidrogeoquímica por cambiarse en el anión HCO_3^- y por su papel decisivo para la disolución de los carbonatos, particularmente en la carstificación (véase págs. 108 y 158). Normalmente las concentraciones de CO_2 en las aguas subterráneas son del orden de 1 – 100 mg/l.

De origen diferente es el CO_2 juvenil, subiendo de zonas profundas de la corteza, especialmente en regiones volcánicas. Bajo altas presiones las aguas subterráneas de sistemas de flujo profundos pueden enriquecerse hasta concentraciones arriba de 1000 mg/l (aguas ácidas de alta mineralización; yacimientos de CO_2).

Nitrógeno (N₂)

Como constituyente principal del aire, el N₂ así como el O₂ entra en el ciclo hídrico subterráneo principalmente por los aguas de lluvia. Este gas químicamente bastante inerte se puede enriquecer en sistemas de aguas subterráneas profundas por el consumo del O₂, de manera que los gases disueltos en aguas reducidas alcanzan contenidos de nitrógeno de 97%.

Sulfuro de Hidrógeno (H₂S)

Los aniones S⁻² del sulfuro de hidrógeno se originan en primer lugar en los iones SO₄⁻² reducidos por escasez de oxígeno en aguas fuertemente reducidas. Por eso se encuentran a menudo en aguas subterráneas profundas que se recargan en zonas ricas en yeso y anhidrita. Normalmente la reducción a S⁻² no es completa, de manera que en estas aguas aún se encuentra SO₄⁻². El olor característico de H₂S se siente incluso en concentraciones abajo de 1 mg/l.

Metano (CH₄)

El metano se encuentra en concentraciones elevadas en aguas profundas en la cercanía de yacimientos de hidrocarburos.

Gases Nobles

Ya que los gases nobles son inertes, su concentración en un agua subterránea depende casi exclusivamente de las condiciones de presión y de temperatura en la zona de recarga. Este hecho se puede utilizar para la determinación de la temperatura original del agua subterránea por medición de la concentración de estos gases (*temperaturas de helio*).

Evaluación y presentación de resultados de análisis químicos**Concentración equivalente (meq/l)**

La concentración equivalente se necesita como unidad de medición para investigaciones hidrogeoquímicas comparativas y para la presentación de los resultados de análisis en diagramas, así como para establecer el balance de iones.

La concentración equivalente c (eq) de una sustancia X de una masa definida por análisis m [mg/l] se calcula como sigue:

$$c(eq) = m [mg/l] \cdot \frac{z}{X^{z+,-}} [meq/l],$$

en donde X = peso molecular o atómico de la sustancia X
 z = valencia de la sustancia X.

Ejemplo: Cálculo de c (eq) de 225 mg SO₄⁻²/l

Peso atómico del S: 32.1; peso atómico del O: 16; valencia de SO₄⁻²: 2
 $c(eq) = 225 \times 2 / (32.1 + 4 \times 16) = 450/96.1 = 4.7 \text{ meq/l}$.

Balance de iones

En un análisis de agua correcto el total de los cationes [meq/l] debe ser igual al total de los aniones [meq/l]. Se checa por realización de un *balance de iones*. Siempre que los totales de los cationes y de los aniones no coincidan, el análisis es o incompleto o erróneo.

Si uno o varios iones, por ejemplo Na⁺ + K⁺, no pueden ser determinados por falta de equipo, la concentración de los mismos se calcula por medio del balance de iones.

Presentación de los resultados en diagramas y cartas

Los resultados de investigaciones hidrogeoquímicas regionales pueden ser presentados en cartas, en las cuales las concentraciones de los iones de interés se representan como columnas o círculos de tamaño correspondiente en los lugares del muestreo.

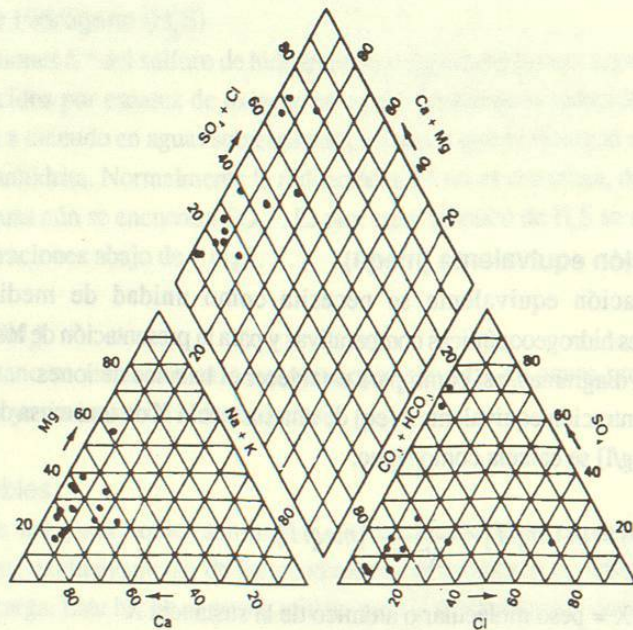


Figura 101: Ejemplo para un diagrama PIPER. Triángulo izq.: cationes. Triángulo der.: aniones. Cada análisis es representado por un punto en cada diagrama.— Tomado de METHODENSAMMLUNG (1990).

Por la multiplicidad de los parámetros químicos de las aguas subterráneas la comparación de resultados de análisis y la presentación de grupos o tipos químicos de una región investigada es bastante difícil. Por eso se desarrollaron muchos sistemas de diagramas diferentes como los de PIPER (figura 101), SCHOELLER (figura 102), TICKEL (figura 103). Más sencillo y sin embargo suficiente en muchos casos es el diagrama triangular de OSANN (figura 104). La distribución geográfica de grupos hidroquímicos se puede mostrar en cartas hidroquímicas sencillas (ejemplo figura 105). Los diagramas de OSANN y de PIPER presentan relaciones entre iones, pero no las concentraciones absolutas de ellos.

Figura 102: Ejemplo para un diagrama semilogarítmico vertical SCHOELLER.—

El ejemplo presenta las concentraciones medias de 8 grupos de salinidad diferente de aguas subterráneas de una región semiárida hasta árida (Djibouti /Africa del Este, véase pág. 157, tabla 10 y figura 121). Se ven las concentraciones absolutas de los grupos 1 - 6 los que son aguas de predominancia de NaCl, hasta las concentraciones extremadamente altas para ser agua potable del grupo 1. El grupo 8 representa un agua del tipo NaHCO₃ que se formó probablemente por intercambio catiónico (véase pág. 106). El grupo 7 ocupa un estadio intermedio.

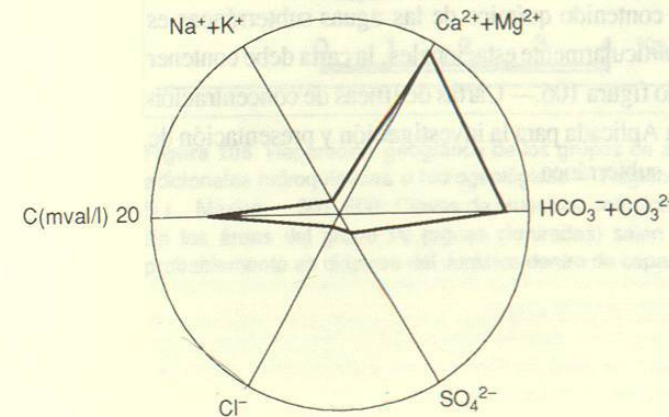
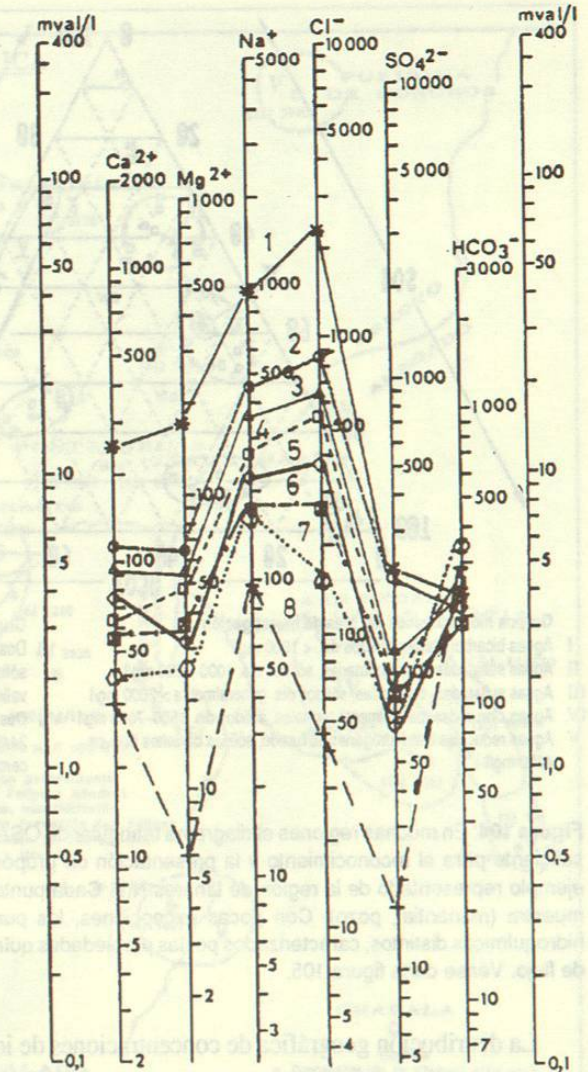
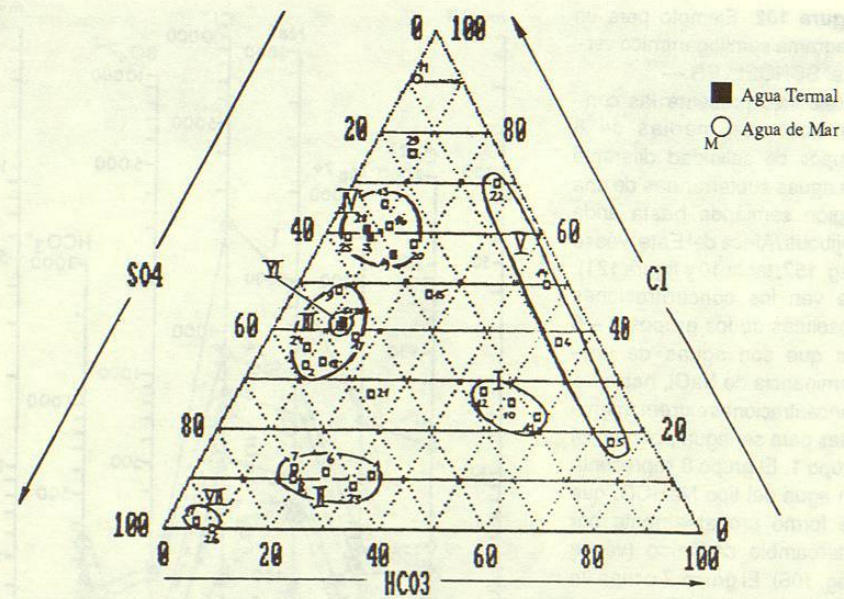


Figura 103: Ejemplo para un diagrama de rayos TICKEL. Por conexión de los puntos de concentración en los rayos de los iones principales se originan polígonos, los que caracterizan las relaciones entre los iones por sus formas.— Tomado de METHODENSAMMLUNG (1990).



- | | |
|--|--|
| Grupos hidroquímicos del área de investigación | Grupos hidroquímicos de comparación |
| I Aguas bicarbonatadas, sólidos dis. < 1000 mg/l | VI Dos manantiales termales sulfatados-clorurados, sólidos dis. 1930 mg/l; Sierra Madre Oriental, valle del Río Potosí |
| II Aguas sulfatadas-bicarbonatadas, sólidos dis. 1000-2000 mg/l | VII Dos manantiales sulfatados, sólidos disueltos 2449 / 3445 mg/l; Sierra Madre Oriental, cerca de Galeana. |
| III Aguas sulfatadas-cloruradas, sólidos dis. generalmente > 2000 mg/l | |
| IV Aguas cloruradas, parcialmente termales, sólidos dis. 1500-7000 mg/l | |
| V Aguas reducidas con hidrógeno sulfurado, sólidos disueltos 500-ca. 4000 mg/l | |

Figura 104: En muchas regiones el diagrama triangular de OSANN de los aniones principales es suficiente para el reconocimiento y la presentación de grupos hidrogeoquímicos, como en el ejemplo representado de la región de Linares N.L. Cada punto en el diagrama representa una muestra (manantial, pozo). Con pocas excepciones, los puntos se dejan reunir en grupos hidroquímicos distintos, caracterizados por las propiedades químicas de los acuíferos o sistemas de flujo. Véase carta figura 105.

La distribución geográfica de concentraciones de iones definidas en un acuífero se muestra por cartas de líneas de concentración igual. Normalmente se construye una carta para cada ion. Ya que el contenido químico de las aguas subterráneas es sujeto a variaciones temporales, particularmente estacionales, la carta debe contener la fecha del muestreo. Véase ejemplo figura 106.— Cartas de líneas de concentración igual se utilizan en la Hidrogeología Aplicada para la investigación y presentación de contaminaciones químicas del agua subterránea.

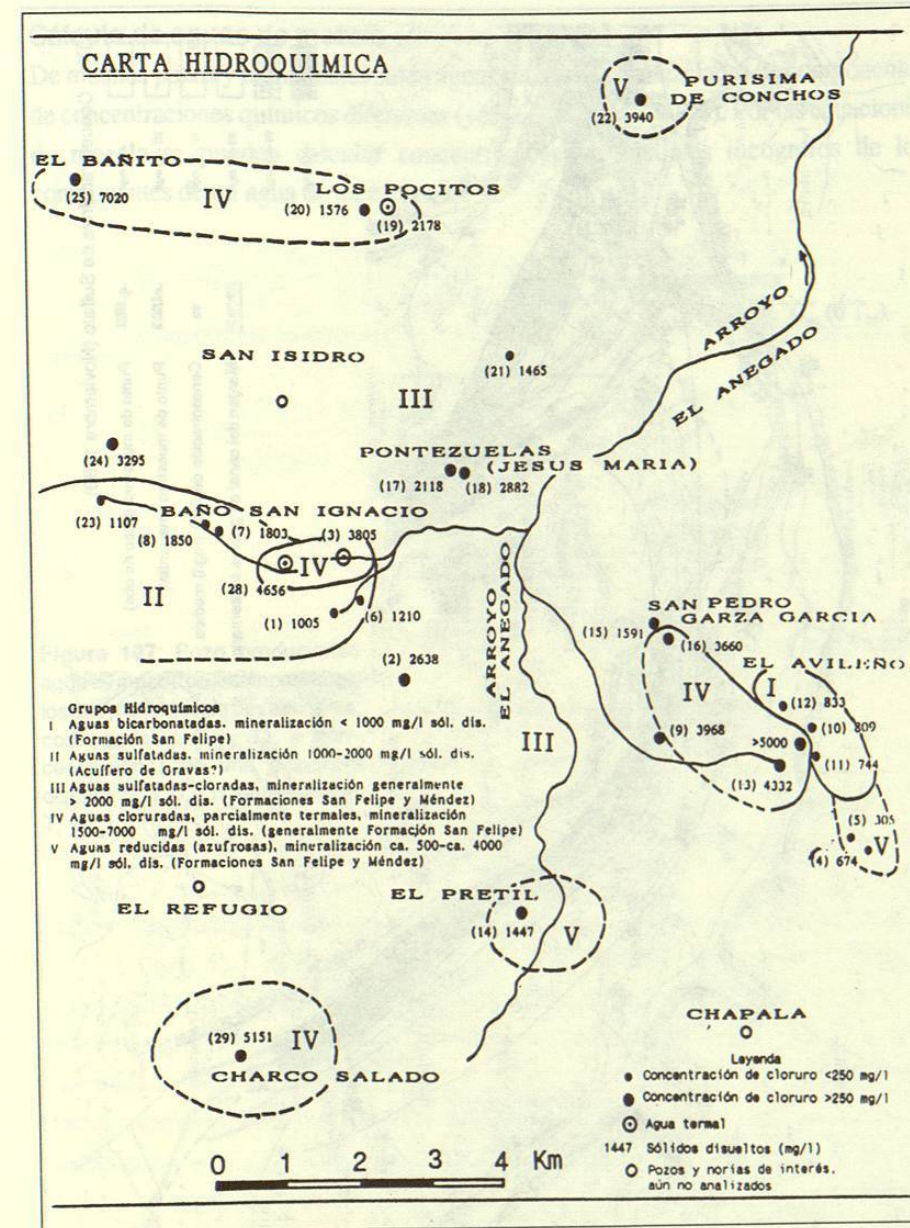


Figura 105: Repartición geográfica de los grupos de aniones (figura 104), con informaciones adicionales hidroquímicas e hidrogeológicas.— Región del Baño San Ignacio, Este de Linares N.L., México.— 501-508: Claves de muestras isotópicas (tabla 11, pág. 142). En los áreas del grupo IV (aguas cloruradas) salen aguas termales. El cloruro se origina probablemente en diápiros del Jurásico dentro de capas cretácicas.