

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



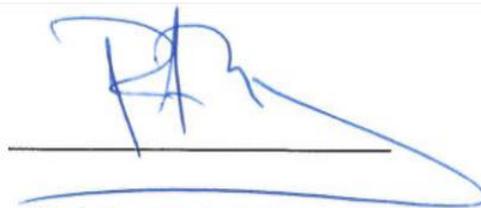
**“ESTUDIO HIDROGEOQUÍMICO DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS EN LA
REGIÓN DE DUACA, EL ENEAL Y PERARAPA, MUNICIPIO CRESPO,
BARQUISIMETO EDO. LARA”**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por la **Br. Itzamar del Valle
Márquez Rondón** para obtener el título de
Licenciada en Química.

Caracas, octubre 2016

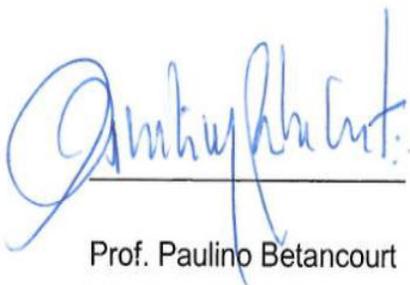
ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“Estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas en la región de Duaca, El Eneal y Perarapa, Municipio Crespo, Barquisimeto Edo. Lara”** presentado por la Br. Itzamar del Valle Márquez Rondón, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Química.



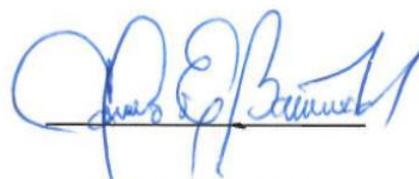
Prof. Ramón Luis Montero

(Tutor)



Prof. Paulino Betancourt

(Jurado)



Prof. Carlos Barrios

(Jurado)

Dedicatoria

*A Dios y a la Virgen del Valle por nunca
abandonarme.*

A mis padres por ser mis tutores de vida.

Agradecimientos

A Dios y a la Virgen del Valle por nunca abandonarme, por mis días buenos, por acompañarme en mis tiempos difíciles y por la fortaleza que me dan cada día para seguir adelante.

A mi mamá Maritza Rondón, gracias por el apoyo que cada segundo de mi vida me has brindado, por tu amor y comprensión. A mi papá Jaime Márquez por el ejemplo de constancia y perseverancia que le caracterizaban siempre. Gracias a ambos LOS AMO INFINITAMENTE.

A mis hermanas Mary y Evelin quienes con mucho esfuerzo me han ayudado a cumplir mi meta, gracias por enseñarme, comprenderme, soportarme y amarme. Son lo MAXIMO HERMANAS. A mis cuñados Rey y Carlos por ser esos hermanos mayores con los que siempre cuento, a mis sobrinos Camila y Fabian por hacer mis días llenos de sonrisas, al Sr. José Pérez y a la Sra. Zaida por ayudarme en esos momentos tan duros y quererme como una hija más, así como también a todos mis familiares que siempre han estado a mi lado en las buenas y en las no tan buenas.

A mi adorada Universidad Central de Venezuela, por haberme permitido vencer las sombras y formarme como profesional. A la facultad de Ciencias, a mi querido tutor, Prof. Ramón Montero por darme la oportunidad y confianza para desarrollar este proyecto, muchas gracias Profe LO LOGRAMOS!!

A mis profesores de la escuela Química: Carlos China y Jorge Peñuela por los conocimientos y experiencias adquiridas, cada uno a su manera. Al Sr. Fernando y Vilchez por ayudarme en los análisis de laboratorio, al Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) por toda la ayuda y apoyo brindado durante la realización de la tesis, especialmente al Prof. Decarli, Jacky, Juan y Adolfo.

También quiero dar las gracias al cafetín Dani y a los Peruanos excelentes personas quienes siempre me solucionaban el día con un café o con esas copias e impresiones que salían siempre a última hora.

Gracias a mis amigos de la universidad por esos buenos e inolvidables momentos Gin, Lis, Mary, Vale, así como también a Diana, Guille y Barbie por explicarme cuando no entendía algo, por los apuntes y por darme ánimo. Gracias a mi amita Rosimar Torrealba por siempre decirme “SI PODEMOS”, por esos gratos momentos en la salida de campo y esa bonita amistad que hicimos, eres parte importante de esta tesis. SI SE PUDO AMI!! Por supuesto a Chris quien siempre estaba a disposición para colaborar con lo que necesitábamos.

Infinitamente agradecida con todos.

GRACIAS TOTALES.

Resumen

En el presente trabajo de investigación fue realizado un estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas pertenecientes al Municipio Crespo del Estado Lara. Para ello, fueron captadas 20 muestras de aguas subterráneas y una superficial, con el fin de estudiar los factores y procesos que controlan la calidad química de las aguas. Para lograr con los objetivos planteados, fueron medidos los parámetros pH, conductividad y temperatura, asimismo, se determinó la concentración de las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y sílice disuelta (SiO_2), empleando técnicas de absorción y emisión atómica de llama, cromatografía iónica, fotocolorimetría y titulación potenciométrica. Los resultados obtenidos fueron validados a partir del balance iónico con un porcentaje de error de menos del 10% y la relación entre la conductividad de campo y la teórica.

La interpretación de resultados se realizó mediante el uso de diagramas, tales como; Piper y Stiff que permitió identificar la presencia de dos tipos de aguas a saber: $\text{Ca}^{+2}\text{-SO}_4^{2-}$ y las del tipo $\text{Ca}^{+2}\text{-HCO}_3^-$. Del mismo modo, las relaciones interiónicas y el diagrama de Gibbs indicaron que el principal proceso responsable de la composición química de las aguas estudiadas es el proceso de interacción agua-roca, a través de la disolución de minerales carbonatados como calcita; además, indicaron que los factores que se consideran responsables de la composición química y de la calidad de las aguas son principalmente la litología, la actividad antrópica y el tiempo de residencia.

Finalmente, en lo referente a la calidad, se señala que el 61,90% no son aptas para el uso doméstico, según lo establecido por el Decreto 883 de la Gaceta Oficial N° 5.021 (1995), debido a las altas concentraciones de las especies químicas determinadas y a los altos valores de los parámetros fisicoquímicos determinados en campo.

Palabras Claves: Aguas subterráneas, hidrogeoquímica, calidad de aguas, Decreto 883, acuíferos.

Índice

I. Introducción	13
I. Revisión Bibliográfica.....	15
II.1. Hidrogeoquímica	15
II.2 Ciclo hidrológico.....	15
II.3. Acuíferos.....	16
II.4. Aguas subterráneas	18
II.5. Composición química de las aguas subterráneas.....	18
II.6. Clasificación de las aguas según su dureza	23
II.7. Clasificación de las aguas según la concentración de sólidos totales disueltos (SDT)	24
II.8. Clasificación de las aguas subterráneas según su origen	25
II.9. Parámetros fisicoquímicos determinados en estudios de calidad de agua subterránea.....	26
II.10. Factores que controlan la composición de las aguas subterráneas.....	27
II.11. Fenómenos que modifican la composición química de las aguas subterráneas.....	29
II.12. Antecedentes	30
II.13. Zona de estudio	36

III. Metodología.....	46
III.1. Etapa pre- campo.....	46
III.2. Etapa de campo	47
III.3. Etapa de laboratorio	49
IV. Presentación y discusión resultados	53
IV.1. Validación de resultados.....	54
IV.2. Hidrogeoquímica de las aguas estudiadas	57
IV.3. Caracterización geoquímica	63
IV.4. Relaciones interelementales.....	86
IV.5. Calidad química de las aguas subterráneas	94
V. Conclusiones	97
V.I. Recomendaciones	99
VII. Bibliografía.....	100
VIII. Apéndices.....	107
Apéndice A. Datos de los pozos	107
Apéndice B. Concentración de las especies determinadas	108
Apéndice C. Cálculo de la conductividad teórica y balance iónico.....	109
Apéndice D. Método de Gran y curvas de calibración	110
Apéndice E. Curvas de calibración para los cationes	114
Apéndice F. Curva de calibración para la sílice disuelta (SiO ₄)	115

Apéndice G. Parámetros estadísticos	115
---	-----

Índice de tablas

Tabla 1. Especies químicas constituyentes del agua subterránea	19
Tabla 2 . Clasificación de Sulin	23
Tabla 3. Clasificación de las aguas según su dureza.....	24
Tabla 4. Clasificación de las aguas en función de la concentración de los sólidos disueltos totales (SDT).	24
Tabla 5. Delimitación de la zona de estudio según sus coordenadas	37
Tabla 6. Tipos y sub-tipos de aguas subterráneas presentes en la zona.....	60
Tabla 7. Valores obtenidos para la relación Na^+/Cl^- (mmol/L)	88
Tabla 8. Valores límites de parámetros y de concentración de las especies químicas recomendados por el Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995); así como los intervalos de parámetros y especies determinados en este estudio.	95

Índice de figuras

Figura 1. Ciclo Hidrológico.	16
Figura 2. Tipos de acuíferos según su presión hidrostática	17
Figura 3. Diagrama de Piper	20
Figura 4. Figura de Stiff	21
Figura 5. Ubicación del área de estudio	37
Figura 6. Hidrografía y relieve del área de estudio	38
Figura 7. Gráfico de precipitación (PP) frente a la evapotranspiración (ETP) con datos tomados de la estación de Duaca (1990 – 2013)	40
Figura 8. Provincias hidrogeológicas.....	41
Figura 9. Esquema de la metodología experimental de la etapa de pre-campo ...	47
Figura 10. Ubicación de los pozos	48
Figura 11. Esquema de la metodología experimental de la etapa de campo.....	49
Figura 12. Esquema de la metodología experimental de la etapa de laboratorio..	52
Figura 13. Representación gráfica del error porcentual del balance iónico.....	54
Figura 14. Relación entre cationes y aniones.....	55
Figura 15. Relación entre la conductividad teórica y la de campo.....	56

Figura 16. Diagrama de Piper para la zona de estudio	58
Figura 17. Figuras de Stiff para las MASP1 hasta MASP10.....	61
Figura 18. Figuras de Stiff para las MASP-11 hasta MASP-21	62
Figura 19. Caja gráfica obtenida para el pH.....	63
Figura 20. Distribución espacial para pH.....	64
Figura 21. Caja grafica obtenida para la conductividad.....	65
Figura 22. Caja grafica obtenida para los sólidos disueltos totales	66
Figura 23. Distribución espacial para conductividad	67
Figura 24. Distribución espacial para solidos disueltos totales (SDT)	68
Figura 25. Caja grafica obtenida para sílice disuelta (SiO_2).....	69
Figura 26. Distribución espacial para sílice disuelta.....	70
Figura 27. Caja gráfica obtenida para el Sodio	71
Figura 28. Distribución espacial para el sodio	72
Figura 29. Caja gráfica obtenida para potasio.....	73
Figura 30. Distribución espacial para potasio.....	74
Figura 31. Caja gráfica obtenida para el calcio	75
Figura 32. Distribución espacial para el calcio	76
Figura 33. Caja gráfica obtenida para el magnesio	77
Figura 34. Distribución espacial para magnesio.....	78
Figura 35. Caja grafica obtenida para el cloruro.....	79

Figura 36. Distribución espacial para cloruro	80
Figura 37. Caja gráfica obtenida para nitrato	81
Figura 38. Distribución espacial para nitrato	82
Figura 39. Caja gráfica obtenida para sulfato.....	83
Figura 40. Distribución espacial para sulfato.....	84
Figura 41. Caja gráfica obtenida para bicarbonato.....	85
Figura 42. Distribución espacial para bicarbonato.....	86
Figura 43. Relación Na^+/Cl^-	87
Figura 44. Relación entre la concentración de HCO_3^- y la conductividad de campo	89
Figura 45. Relación entre la concentración de Ca^{2+} y la conductividad de campo .	90
Figura 46. Relación molar entre calcio y sulfato.....	91
Figura 47. Relación entre el sodio y el cloruro con la conductividad	91
Figura 48. Relación entre el magnesio y calcio en función del sulfato y el bicarbonato.....	92
Figura 49. Diagrama de Gibbs: relación entre los sólidos disueltos totales y la relación interiónica $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$	93
Figura 50. Diagrama de Gibbs: relación entre los sólidos disueltos totales y la relación interiónica $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$	94

I. Introducción

El agua es un recurso considerado bien común, vitalmente indispensable para numerosas actividades humanas. El agua subterránea constituye una de las fuentes de agua dulce más importantes de abastecimiento para el hombre, su utilización se ha incrementado significativamente como consecuencia del desarrollo y crecimiento de la población mundial.

Las aguas subterráneas son aquellas que se alojan y circulan en el subsuelo en unidades o formaciones geológicas conocidas como acuíferos. La fuente de aporte principal de agua hacia dichas unidades es el agua de lluvia, esto mediante el proceso de infiltración. Otras fuentes de alimentación localizada pueden ser los ríos, arroyos, lagos y lagunas. ^[1]

En muchos estudios se cuestiona el hecho de que las aguas subterráneas al ser encontradas por debajo de la superficie, están de alguna forma protegidas, debido a que la composición natural de estos cuerpos hídricos puede ser modificada por causas naturales como el clima, temperatura, tipos de terreno, tiempo de residencia del agua en el acuífero y el aporte de gases reactivos, principalmente CO₂ y O₂; así como también por factores antrópicos donde destaca la actividad humana. ^[2]

El territorio nacional está irrigado con innumerables fuentes de agua que lo califican como país privilegiado en recursos hídricos; sin embargo, el patrón de crecimiento poblacional, el proceso de urbanización, la pérdida de calidad de los cuerpos de agua y los riesgos naturales, son factores que contribuyen con el deterioro de estas fuentes. En consecuencia, la magnitud y dimensión de los volúmenes de aguas requeridos ha forzado a los entes públicos y privados a impulsar la explotación y aprovechamiento de las aguas subterráneas como fuente alterna y complementaria.

En el estado Lara, específicamente en el Municipio Crespo, se han evidenciado problemas en cuanto a la escasez del suministro hídrico, esto como consecuencia de las pocas precipitaciones en el área, rasgo característico de un clima semi húmedo seco, lo cual ha intensificado el problema de abastecimiento del recurso. Otro agente influyente en la escasez de dicho recurso es el creciente desarrollo poblacional, agrícola e industrial en la zona, además de la construcción de un complejo habitacional cerca de la población de Duaca, que albergará a aproximadamente 25.000 personas. Dicho complejo no posee fuentes cercanas de aguas superficiales que permitan satisfacer las necesidades humanas básicas de la comunidad, por lo que se ha planificado la extracción del recurso hídrico de los acuíferos de la población de Duaca y sus alrededores.

En atención a lo anteriormente señalado, surge el presente trabajo de investigación, en el cual se propone colaborar con la conservación de las aguas subterráneas en las poblaciones de Duaca, El Eneal y Perarapa, a través de la determinación de la calidad, en función de la actividad para la cual son requeridas, realizando un estudio hidrogeoquímico de dichas aguas.

Para este propósito se plantean los siguientes objetivos generales y específicos:

Objetivo general

Estudiar desde el punto de vista hidrogeoquímico las aguas subterráneas en las poblaciones de Duaca, El Eneal y Perarapa, Municipio Crespo, Estado Lara, con el fin de determinar los factores que influyen en la calidad química y en los tipos de aguas subterráneas presentes.

Objetivos específicos

- Caracterizar las aguas subterráneas, a través de la medición de los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad, temperatura y de la determinación de la concentración de las especies químicas Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y sílice disuelta (SiO_2).

- Identificar la probable influencia de los factores antrópicos sobre la composición de las aguas subterráneas.
- Establecer los tipos de aguas subterráneas en función de su calidad química.

I. Revisión Bibliográfica

Este capítulo proporciona algunos conceptos básicos necesarios para entender el origen y comportamiento de las aguas subterráneas, teniendo como punto de partida el ciclo hidrológico.

II.1. Hidrogeoquímica

La hidrogeoquímica es una ciencia que combina los conceptos fundamentales de la hidrología y la geoquímica, con el fin de estudiar las propiedades químicas del agua superficial y subterránea, y su relación con la geología regional y local. ^[3]

II.2 Ciclo hidrológico

El ciclo hidrológico supone el constante movimiento del agua, tanto en la superficie de la Tierra, como en la atmósfera y a través del subsuelo, tal como se muestra en la figura 1. Su correcto conocimiento es fundamental para una adecuada utilización y gestión del recurso hídrico.

Casi toda el agua subterránea existente en la tierra tiene origen en el ciclo hidrológico, que es el sistema por el cual el agua circula desde océanos y mares hacia la atmósfera y de allí hacia los continentes, donde retorna superficial o subterráneamente a los mares y océanos. Los factores que influyen en los procesos del ciclo hidrológico son fundamentalmente los factores climáticos, como

la temperatura del aire, intensidad de los vientos, la humedad relativa del aire, la insolación, el tipo y densidad de la cobertura vegetal. [1]



Figura 1. Ciclo Hidrológico. [4]

II.3. Acuíferos

Se denomina acuífero a toda formación geológica capaz de almacenar y transmitir el agua subterránea a través de ella, pudiendo extraerse en cantidades significativas mediante obras de captación tal es el caso de los pozos perforados [1]

Los acuíferos se pueden clasificar como libres o freáticos, confinados y semiconfinados.

II.3.1. Acuíferos libres

Son acuíferos cuyo basamento es impermeable pero su límite hacia el tope está a presión atmosférica. La recarga de este tipo de acuífero es directa y se realiza por infiltración del agua de lluvia, a través de la zona no saturada o por infiltración de

ríos o lagos. Son los más afectados en caso de sequía, ya que el nivel freático oscila con los cambios climáticos. [1]

II.3.2. Acuíferos confinados

Los acuíferos confinados son aquellos limitados en su parte superior por una formación de baja a muy baja permeabilidad. La presión hidrostática a nivel de la capa ubicada en el tope del acuífero es superior a la atmosférica; además, la recarga es lateral. Cuando se construye un pozo en éste tipo de acuíferos, el agua contenida en ellos asciende rápidamente por su interior. Si el agua alcanza la superficie, al pozo se le llama surgente o artesiano. [1]

II.3.3. Acuíferos semiconfinados

Estos acuíferos son mucho más frecuentes en la naturaleza que los confinados. En estos, el tope, la base o ambos, están formados por capas de baja permeabilidad, que si bien dificultan, no impiden la circulación vertical del agua. Para que ello suceda debe existir además de la permeabilidad, diferencias de carga o potencial hidráulico entre el acuífero semiconfinado y otro superior o inferior. Los acuíferos semiconfinados se recargan y descargan a través de las unidades de baja permeabilidad denominada semiconfinante, filtrante o acuitardos. [1]

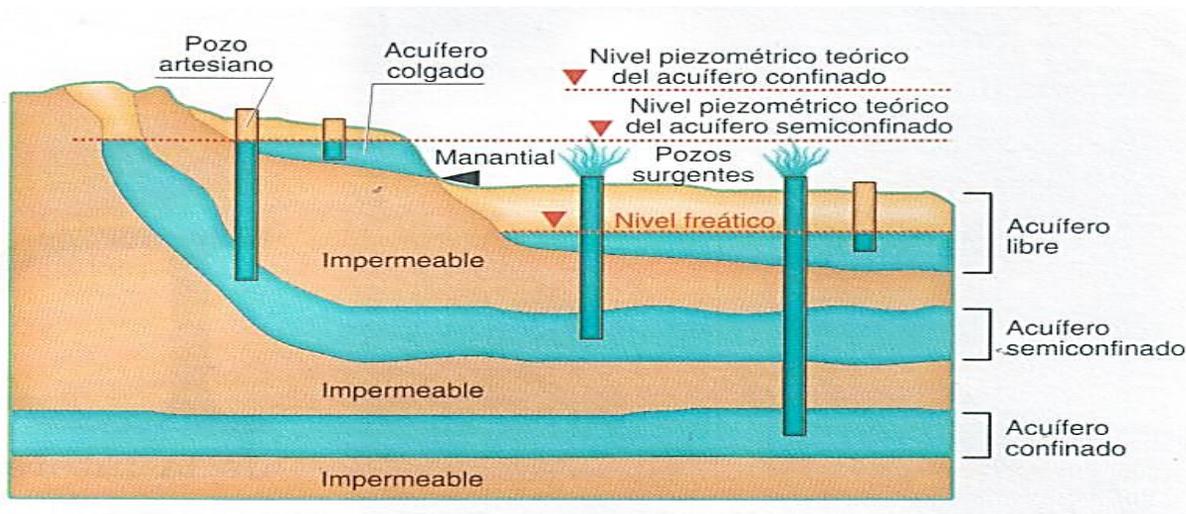


Figura 2. Tipos de acuíferos según su presión hidrostática [5]

II.4. Aguas subterráneas

Las aguas subterráneas conforman una parte de los recursos hídricos que están ubicados por debajo de la superficie de la tierra conformando los acuíferos. En concreto, el agua subterránea se sitúa por debajo del nivel freático saturando completamente los poros y/o fisuras del terreno fluyendo a la superficie de forma natural, a través de vertientes, manantiales o cauces fluviales ^[1]. Representan más del 95% de las reservas mundiales de agua dulce; Además, son predominantemente un recurso renovable que cuando se gestiona adecuadamente, garantiza un abastecimiento a largo plazo que contribuye a atender las crecientes demandas, así como también a mitigar los impactos del cambio climático previsto. ^[6]

II.5. Composición química de las aguas subterráneas

La composición del agua puede contemplarse desde diferentes puntos de vista: químico, bacteriológico e isotópico, entre otros. A continuación, se hará referencia exclusiva a la composición química entendiendo por tal el conjunto de sustancias generalmente inorgánicas incorporadas al agua por procesos naturales. Las sustancias orgánicas disueltas en agua, aparecen en concentraciones comúnmente mucho menores que los constituyentes inorgánicos.

A pesar de la gran variabilidad de los elementos presentes en el agua subterránea y con ello la de sus concentraciones, éstos han sido clasificados atendiendo y ampliando la realizada por Freeze and Cherry (1979) ^[7] por su frecuencia de aparición y valor de concentración decreciente, la tabla 1 presenta las especies químicas constituyentes del agua subterránea.

Tabla 1. Especies químicas constituyentes del agua subterránea. [7]

ANIONES	CATIONES	ELEMENTOS TRAZA	NEUTROS
<p><u>Mayoritarios:</u></p> <p>HCO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻.</p>	<p><u>Mayoritarios:</u></p> <p>Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺</p>	Al, Ti, Cu, Pb, Ni y Cr	CO ₂ , O ₂ , SiO ₂
<p><u>Minoritarios:</u></p> <p>F⁻, S²⁻, SH⁻, Br⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, BO³⁻.</p>	<p><u>Minoritarios:</u></p> <p>Mn²⁺, Fe²⁺, Li⁺, Sr²⁺, Zn²⁺.</p>		

Sin embargo debe tenerse en cuenta que en condiciones particulares un constituyente minoritario, puede alcanzar intervalos de concentración que permitan incluirlo dentro de los mayoritarios. [8]

En función de la composición química de las aguas existen representaciones graficas muy utilizados; a saber: el diagrama de Piper, las figuras de Stiff y el diagrama de Sulin entre otras. Asimismo, existen otros tipos de clasificaciones que atienden a relaciones interelementales en particular, entre las que se destaca la dureza.

II.5.1. Diagrama de Piper

Este diagrama triangular compuesto, es un método que permite la representación bidimensional de resultados de análisis químicos de aguas. Está constituido por dos triángulos equiláteros en el que se representan, respectivamente, la composición aniónica y catiónica del agua de interés y de un campo central romboidal, donde se proyecta la composición del agua deducida a partir de aniones y cationes. [9] Dicha representación puede ser observada en la figura 3.

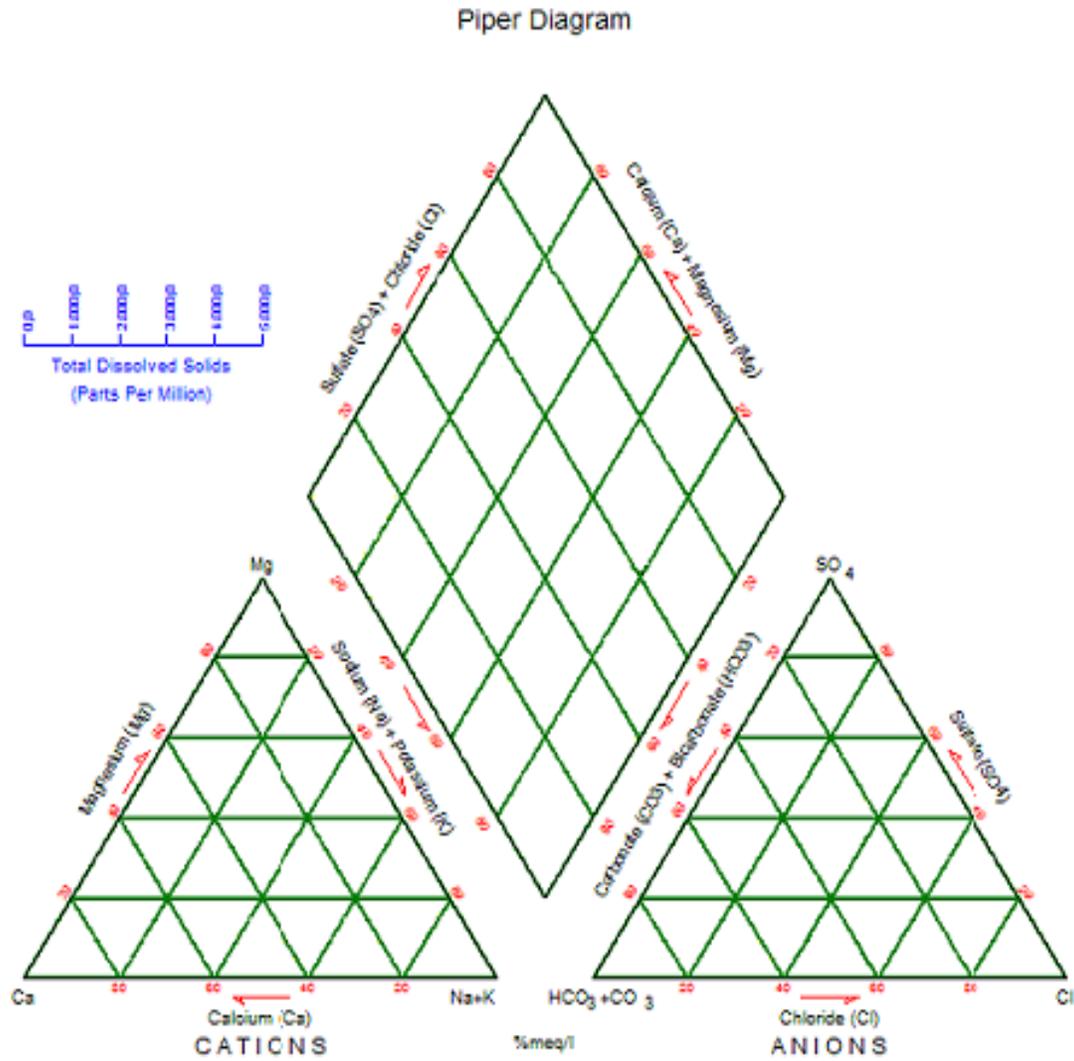


Figura 3. Diagrama de Piper [9]

Es necesario reducir las concentraciones de los iones expresadas en mili equivalentes/litro a porcentaje, además sólo se pueden reunir en cada triángulo tres aniones y/o tres cationes. A cada vértice le corresponde el 100% de un anión o catión. Como aniones se suelen representar $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} y Cl^- como cationes $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{2+} y Mg^{2+} . [9]

No obstante, a pesar de la imposibilidad de representar más de tres iones por triángulo, estos diagramas permiten reflejar mezclas de aguas, precipitaciones, disoluciones, procesos de intercambio iónico, así como también representar varias muestras. [10]

II.5.2. Figuras de Stiff

Estas figuras consisten en tomar sobre semirrectas paralelas, segmentos proporcionales a la concentración de cada ión, y unir los extremos para formar un polígono. Aunque la disposición de los iones en cada semirrecta es opcional, suele utilizarse la que se presenta en la figura 4. Este diagrama permite apreciar rápidamente los valores de las relaciones iónicas con respecto a la unidad y la variación de las relaciones entre cationes y aniones de una muestra. La forma de cada polígono, orienta sobre el tipo y probable origen del agua; mientras que, su tamaño da una idea relativa del contenido iónico total del agua. Pueden representarse en un mapa, con lo que se visualiza rápidamente la variación espacial de dicha figura. [10]

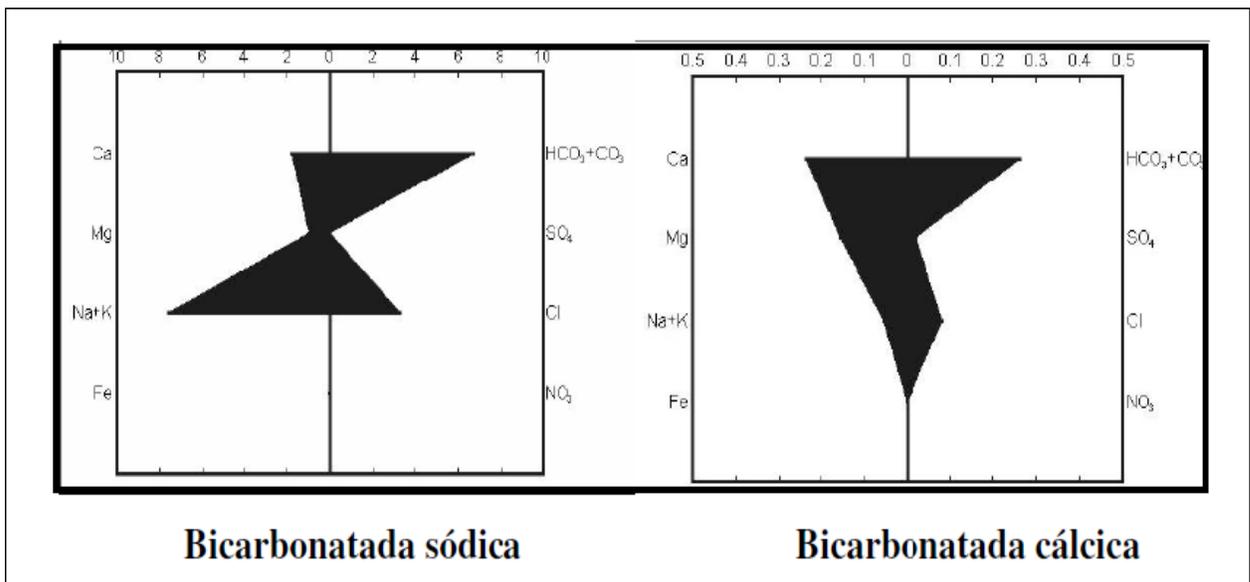


Figura 4. Figura de Stiff [11]

II.5.3. Diagrama de Sulin

Esta clasificación, propuesta por el Sulin (1946) relaciona el significado geológico de las aguas. Este método divide las aguas meteóricas y connatas, de acuerdo a su composición química expresada en porcentajes de miliequivalentes por litros.

[12] Este método de clasificación se fundamenta en lo siguiente:

Para aguas meteóricas se cumple que: $\frac{\text{Meq Na}^+}{\text{Meq Cl}^-} > 1$

Pero a su vez las aguas meteóricas se pueden clasificar en:

- Aguas de sulfato de sodio $\frac{\text{Meq (Na}^+ - \text{Cl}^-)}{\text{Meq SO}_4^{2-}} < 1$
- Aguas de bicarbonato de sodio $\frac{\text{Meq (Na}^+ - \text{Cl}^-)}{\text{Meq SO}_4^{2-}} > 1$

Por otra parte, las aguas connatas contienen pocos sulfatos y bicarbonatos; prácticamente el único anión es el cloruro, por lo que se tiene:

$$\text{Meq. Cl}^- = \text{Meq. Na}^+ + \text{Meq. Ca}^{++} + \text{Meq. Mg}^{++}$$

$$\text{Meq. Cl}^- - \text{Meq. Na}^+ = \text{Meq. Ca}^{++} + \text{Meq. Mg}^{++}$$

Para aguas connatas se cumple la siguiente ecuación: $\frac{\text{Meq Na}^+}{\text{Meq Cl}^-} < 1$

Las aguas connatas se pueden clasificar en:

- Pertencientes al tipo cloruro de calcio $\frac{\text{Meq (Na}^+ - \text{Cl}^-)}{\text{Meq Mg}^{2+}} > 1$
- Pertencientes al tipo cloruro de magnesio $\frac{\text{Meq (Na}^+ - \text{Cl}^-)}{\text{Meq Mg}^{2+}} < 1$

En la tabla 2, se engloba de manera general la clasificación de Sulin

Tabla 2 . Clasificación de Sulin ^[12]

Clase	$\frac{\text{Meq Na}^+}{\text{Meq Cl}^-}$	Parámetro	Tipo
Meteórica	>1	$\frac{\text{Meq (Na}^+ - \text{Cl}^-)}{\text{Meq SO}_4^{2-}} > 1$	Bicarbonato de sodio
		$\frac{\text{Meq (Na}^+ - \text{Cl}^-)}{\text{Meq SO}_4^{2-}} < 1$	Sulfato de sodio
Connata	<1	$\frac{\text{Meq (Na}^+ - \text{Cl}^-)}{\text{Meq Mg}^{2+}} > 1$	Cloruro de calcio
		$\frac{\text{Meq (Na}^+ - \text{Cl}^-)}{\text{Meq Mg}^{2+}} < 1$	Cloruro de magnesio

II.6. Clasificación de las aguas según su dureza

La dureza viene dada por la concentración principalmente de iones calcio y magnesio, pero existen otros cationes divalentes que también contribuyen a la dureza como el estroncio, hierro y manganeso, éstos últimos en menor grado ya que generalmente están presentes en pequeñas cantidades. ^[13]

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), las aguas pueden ser clasificadas en función de la dureza del agua en mg/l CaCO₃, como agua blanda, moderadamente dura y muy dura, tal como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Clasificación de las aguas según su dureza^[13]

DUREZA mg/L CaCO ₃	TIPOS DE AGUA
0-60	Agua blanda
61-120	Agua moderadamente dura
121-180	Agua dura
>180	Agua muy dura

II.7. Clasificación de las aguas según la concentración de sólidos totales disueltos (SDT)

Los sólidos totales disueltos son básicamente la suma de todos los minerales, metales, y sales disueltos en el agua, es un buen indicador de su calidad.^[14] Atendiendo a la concentración de los sólidos disueltos totales (SDT), el agua se puede clasificar como dulce, salobre, salada y salmuera, tal como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Clasificación de las aguas en función de la concentración de los sólidos disueltos totales (SDT).^[14]

TIPO DE AGUA	RESIDUO SECO (mg/L)
Agua dulce	<1.000
Agua salobre	1.000- 10.000
Agua Salada	10.000- 100.000
Salmuera	>100.000

II.8. Clasificación de las aguas subterráneas según su origen

Las aguas subterráneas pueden clasificarse según su origen como meteóricas o recientes, fósiles, juveniles, minerales, saladas y salmueras.

II.8.1. Las aguas meteóricas o recientes

Las aguas meteóricas son de origen atmosférico y tienen una composición isotópica similar a la del agua de lluvia. ^[14]

II.8.2. Las aguas fósiles

Son aguas que han estado almacenadas durante mucho tiempo en el interior de los acuíferos cautivos. Tienen, en general, un contenido en sales muy elevado, esto como consecuencia del largo tiempo de contacto con el terreno. ^[15]

II.8.3. Las aguas juveniles

Son aguas que proceden directamente del interior de la corteza y que no han estado antes en la superficie. Son de origen magmático y se desprenden durante las emisiones gaseosas volcánicas. Suelen tener elevadas temperaturas y por ende contenidos anormalmente altos de S, F, Li, SiO₂ y CO₂. ^[15]

II.8.4. Las aguas minerales

Son aguas de composición química muy variada, pero que se caracterizan por poseer elementos químicos en disolución en grandes cantidades. Algunas están relacionadas con los fenómenos magmáticos profundos, por lo que muchas veces son termales y por esta razón tienen gran cantidad de sales solubles. ^[15]

II.8.5. Las aguas saladas o salmueras

Las aguas saladas o salmueras son de origen marino en su mayor parte, pero su larga permanencia dentro de las rocas les confiere una composición diferente a la original. Al atravesar niveles arcillosos muy potentes, pierden gran cantidad de sus

sales; sin embargo, conservan todavía una elevada concentración de las mismas, por lo que no son de interés para el consumo humano.^[15]

II.9. Parámetros fisicoquímicos determinados en estudios de calidad de agua subterránea

Dentro de estos parámetros fisicoquímicos se puede mencionar el pH, temperatura, conductividad y Eh, los cuales se definirán a continuación.

II.9.1. Temperatura

La temperatura de las aguas subterráneas es muy poco variable; sin embargo, este es muy importante si se considera las transformaciones químicas que ocurren en el agua. La temperatura también afecta la medición de otros parámetros como pH, alcalinidad y conductividad.^[8]

La medición de la temperatura en aguas subterráneas debe ser una labor realizada in situ, por ende no aplican los procedimientos de almacenamiento y preservación. El mejor método para la lectura de este parámetro es introducir directamente los equipos de medición, termómetro o sonda en el cuerpo de agua.^[13]

II.9.2. Conductividad eléctrica

La conductividad es una medida de la capacidad de una solución acuosa para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones disueltos, sus concentraciones absolutas y relativas, temperatura y viscosidad de la solución, entre otros^[13]. Este parámetro sirve para estimar la concentración total de constituyentes iónicos; en consecuencia, a medida que la concentración iónica aumenta, aumenta también hasta cierto límite la conductividad.^[8]

II.9.3. pH

Se define como el $-\log [H^+]$. El valor del pH define la acidez, siendo para aguas neutras $pH = 7$, para aguas ácidas $pH < 7$ y para aguas básicas $pH > 7$.

El pH juega un papel importante en muchos procesos químicos y biológicos de las aguas subterráneas naturales, entre los que se destacan el equilibrio carbonatado, los procesos redox entre otros). Es fácilmente alterable, por lo que su determinación debe hacerse en el momento de la toma de muestra. ^[8]

II.9.4. Eh

El Eh es una medida del potencial de óxido-reducción de un medio dado, este depende del pH, del oxígeno disuelto y de otras especies químicas con distintos estados de oxidación. De acuerdo al valor medido, se puede determinar si un medio es reductor u oxidante. En el caso de aguas subterráneas, éstas suelen arrojar valores de Eh por debajo de cero lo que lo hace reductor; es decir, hay poco aporte de oxígeno atmosférico del ambiente subterráneo. ^[14]

II.10. Factores que controlan la composición de las aguas subterráneas

La composición de las aguas subterráneas está controlada por factores como el clima, la topografía, litología y actividad antrópica.

II.10.1. Clima

Es frecuente que durante ciertas épocas del año, en muchas regiones, la evapotranspiración potencial sea mayor que la pluviometría. En esos periodos no ocurre recarga alguna y las sales aportadas por la lluvia son acumuladas en el suelo. En la época húmeda, por el contrario, ocurre la recarga debido a las frecuentes precipitaciones atmosféricas, de manera que las primeras fracciones de infiltración hacia el acuífero son notablemente más salinas que las siguientes, ya

que éstas disuelven las sales solubles depositadas en la anterior época de sequía.^[8]

II.10.2.Topografía

La topografía del terreno condiciona la circulación del agua subterránea y la distribución de las áreas de recarga y descarga. En zonas de bajo relieve predominan procesos de sedimentación y meteorización química que favorecen una mayor cantidad de sólidos disueltos totales. ^[8].

II.10.3. Vegetación

En los ambientes con moderada vegetación, la infiltración es mayor que en un área sin vegetación, debido a que las raíces permiten el descenso del agua en el suelo. Por otra parte, en las zonas con abundante vegetación, gran parte de la precipitación obstaculizada por la vegetación sufre evaporación antes de alcanzar el suelo ^[16]

II.10.4. Actividad antrópica

Respecto a los factores antrópicos, la actividad humana puede afectar a la composición química del agua que se infiltra y a la recarga, modificando la temperatura, introduciendo sales y nitratos, así como hidrocarburos, plaguicidas, disolventes halogenados, tanto en el terreno como en el agua. Su presencia puede suponer una degradación importante de las características naturales. ^[2]

II.10.5. Geología

En este factor se incluyen rasgos como la litología, las estructuras geológicas y la estratigrafía.

Cuando las aguas subterráneas atraviesan una formación geológica adquieren los componentes solubles del suelo; además, a medida que estas aguas profundizan a través de grietas y poros de las rocas disuelven aún más material mineral, cambiando su composición química. ^[17]. Por esta razón, este proceso se favorece

cuando el material es poroso y permeable y generalmente son afectadas las sales solubles como Cl^- y SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} .

II.11. Fenómenos que modifican la composición química de las aguas subterráneas

La modificación de la composición química de las aguas subterráneas depende del tipo e intensidad de los procesos a la que se somete, entre los fenómenos más importantes se tiene el intercambio iónico, el fenómeno de óxido-reducción y el proceso de concentración y precipitación de sales.

II.11.1. Intercambio iónico

El intercambio iónico es el proceso por el que algunas sustancias cambian iones por los existentes en el agua. Está íntimamente relacionado con procesos de adsorción en arcillas, ciertos óxidos, sustancias orgánicas entre otros.

En general, los cationes divalentes son más fuertemente adsorbidos que los monovalentes. Los procesos de intercambio pueden coadyuvar al ablandamiento natural de las aguas, es decir, la disminución de Ca^{2+} y Mg^{2+} [8].

II.11.2. Fenómeno de reducción-oxidación

En estas reacciones intervienen aquellas sustancias que cambian o pueden cambiar su estado de oxidación, oxidándose o reduciéndose. Tales sistemas llamados redox, están regidos por las condiciones de pH, presión y temperatura. En aguas subterráneas, los posibles agentes oxidantes presentes son el O_2 tomado del aire, Fe^{3+} , SO_4^{2-} , NO_3^- y $\text{Fe}(\text{OH})_3$, entre otros. Los posibles agentes reductores son la materia orgánica, Fe^{2+} , S^{2-} , NH_4^+ y $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Los fenómenos de oxidación-reducción pueden ser especialmente efectivos en la solubilización de algunas sustancias al producirse cambios de oxidación o por el contrario puede frenar su solubilización [8]

II.11.3. Proceso de concentración y precipitación de sales minerales

El incremento del tiempo de contacto del agua con el sustrato geológico, hace que los procesos de disolución de sales sean cada vez más importantes, hasta alcanzar los respectivos productos de solubilidad. La velocidad de disolución aumenta si la cantidad de poros presentes en la roca es elevada, por ello las rocas permeables por porosidad aportan más sales que las permeables por fisuración.^[8]

II.12. Antecedentes

Han sido realizados una cantidad importante de trabajos de investigación tanto a nivel nacional como internacional, enfocados en la hidrogeoquímica de las aguas subterráneas. Es por ello, que a continuación serán citados algunos de interés para el presente estudio, con el objetivo de ampliar y entender los procesos y factores que pueden estar controlando la composición y con ellos la calidad química en la zona de estudio.

II.12.1. Internacionales

Manjusree et al. (2009) evaluaron la idoneidad de las aguas subterráneas con relación a los usos domésticos y agrícolas, entre los meses enero y mayo del 2007, en los acuíferos costeros en el Chennam-Pallippuram Panchayath del distrito de Alappuzha, Kerala. Para dicha evaluación se analizaron 36 muestras, donde se midieron los parámetros temperatura, pH y conductividad eléctrica (CE), seguido de la determinación de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , alcalinidad, dureza, sílice disuelta, salinidad, sólidos disueltos totales (TDS) y sulfato (SO_4^{2-}). La mayoría de los valores obtenidos caen dentro de los límites permisibles, esto en el contexto de la normativa existente para la India, por lo que los autores concluyen que las aguas subterráneas de esta zona son adecuadas para usos domésticos y agrícolas, teniendo el cuidado necesario para evitar la contaminación y la sobreexplotación de las mismas.^[18]

Jamshidzadeh et al. (2010) caracterizaron las aguas subterráneas de la Cuenca Kashan en Irán, con el objetivo de determinar si las mismas pueden ser utilizadas para el consumo humano y para el riego en terrenos agrícolas. Para dicho estudio, fueron medidos los parámetros fisicoquímicos pH, dureza, cloruro (Cl^-), conductividad eléctrica (CE) y los valores de sólidos totales disueltos (TDS) en las muestras de agua subterránea. En atención a los resultados obtenidos, la calidad del agua subterránea en la mayor parte de esta Cuenca, es no potable según los estándares de calidad emitidos por la Organización Mundial de la Salud, y en algunas partes puede ser perjudicial para la salud humana. La calidad de las aguas subterráneas de esta zona se ve afectada por la intrusión de agua salada en un 80%; sin embargo, los valores de porcentaje de Na^+ indican que sólo el 53% de las muestras son admisibles para el riego. ^[19]

Ayuba et al. (2013) evaluaron las características hidroquímicas y la calidad de las aguas subterráneas en la zona de Lokoja en Nigeria. Para ello se captaron 20 muestras de agua subterránea a las cuales se les midieron los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad y temperatura, seguido de la determinación de los iones principales, y los metales pesados. Los resultados revelaron que las aguas subterráneas son ligeramente alcalinas, con pequeñas variaciones en la composición química. Por otra parte, basándose en los datos hidroquímicos, se identificaron cuatro facies las cuales son $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-Cl-SO}_4^{2-}$ y $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl-SO}_4^{2-}$ especialmente ubicadas en la zona de recarga de acuíferos, de flujo de transición, flujo de profundidad y la del agua mezclada, respectivamente. Las aguas subterráneas de la zona poseen altos valores de concentración de metales pesados muy por encima de lo estipulado, haciéndola no apta para el consumo doméstico, así como también los indicadores de calidad de agua para uso de irrigación que incluyen la salinidad, %Na y %Mg, cuyos resultados revelan que el agua subterránea evaluada no es adecuada para el riego de terrenos. ^[20]

Devic et al. (2014) realizaron una investigación basada en la evaluación del impacto que tienen los procesos naturales y antrópicos sobre la composición de 66 muestras de aguas subterráneas captadas en Serbia. Para ello, determinaron la concentración de las especies Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- y de los elementos traza Pb, As, Mn, Ni, Cu, Cd, Fe, Zn y Cr. Los resultados obtenidos arrojan que las aguas subterráneas están severamente contaminadas, debido a las actividades industriales, agrícolas y urbanas, manifestándose a través de la presencia de altas concentraciones de las especies Mn, As y NO_3^- , lo cual las hace no aptas para el consumo humano. Según la Ley de Aguas de Serbia, estas requieren atención inmediata debido a los altos niveles de contaminación que poseen. ^[21]

Rajesh et al. (2015) evaluaron las condiciones de las aguas subterráneas para el consumo doméstico y para fines de riego, así como sus características químicas en una parte del distrito de Nalgonda al sur de la India. Las muestras de agua fueron captadas en 45 pozos una vez cada 2 meses, desde marzo de 2008 hasta enero de 2010. Durante la fase de campo se midieron in situ los parámetros fisicoquímicos conductividad eléctrica (CE) y pH; mientras que la determinación de las concentraciones de calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), sodio (Na^+), potasio (K^+), sulfato (SO_4^{2-}) y cloruro (Cl^-), se realizaron usando cromatografía iónica y la alcalinidad se conoció mediante de una titulación ácido-base. Los resultados obtenidos le permitió a estos autores señalar que las aguas predominantes en esta área son la bicarbonatada sódica cálcica y clorurada magnésica cálcica. Por otra parte, la concentración de cloruro y bicarbonato en la mayoría de los pozos, estuvo dentro de los límites permisibles para el consumo doméstico; mientras que, otras muestras exceden los límites permisibles por la Organización Mundial de la Salud. Así mismo, a través de los análisis realizados a las muestras de agua, se obtuvo que estas son adecuadas para usos de irrigación en la mayor parte de la zona. ^[22]

Zenhom et al. (2015) realizaron un estudio comparativo donde evaluaron los cambios hidrogeoquímicos ocurridos en las aguas subterráneas, así como los procesos de recuperación desde 1974 hasta el 2008, en la pequeña cuenca Abu Mina, Egipto. Para este estudio, se recolectaron un total de 23 muestras, a las cuales se le midieron parámetros fisicoquímicos pH, conductividad eléctrica (CE) y temperatura; adicionalmente se midieron los niveles de agua en 40 pozos. También se determinaron las concentraciones de sodio (Na^+), potasio (K^+), cloruro (Cl^-), nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}); así como de sólidos disueltos totales (TDS) y la dureza total (TH). Los resultados obtenidos muestran un cambio en la composición química de las aguas, denotando que para 1974 el agua predominante es del tipo MgCl_2 de origen marino; mientras que para el año 2008 su composición es sulfatada sódica Na_2SO_4 . El nivel de las aguas subterráneas en la Cuenca Abu Mina aumentó en más de 30 metros entre 1974 y 2008, esta subida continua del nivel de agua puede causar anegamiento severo, por lo que debe implementarse una política efectiva con cultivos específicos, como una forma de controlar esta problemática. ^[23]

II.12.2. Nacionales

Montero et al. (2007) estudiaron la evolución hidrogeoquímica de 75 muestras de aguas subterráneas, captadas en la región sur-central de la cuenca del Lago de Maracaibo, así como también el origen, procesos y factores que controlan su composición química. Del mismo modo fueron tomadas una muestra del río Zulia y una de lluvia. Se midieron in situ parámetros fisicoquímicos pH, conductividad y Eh, evaluando simultáneamente la concentración del HCO_3^- . En la etapa de laboratorio, fueron determinadas las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SiO_2 (sílice disuelta), Fe y Mn, y los isótopos estables D y ^{18}O . A partir de los resultados obtenidos se lograron identificar dos facies hidrogeoquímica, a saber: $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ y $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$, donde la facies $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ está ubicada a nivel de piedemonte en áreas topográficamente altas y de recién infiltración; mientras que la facies $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$, es observada en la planicie del lago con alto tiempo de residencia. Dicha distribución fue asociada a la evolución

geoquímica del agua desde el área de recarga, hacia la planicie del Lago de Maracaibo. No obstante, se atribuyó la contaminación en NO_3 a la actividad antrópica, probablemente por el uso de fertilizantes y por los desechos originados en las actividades agropecuarias o a través de la lixiviación de aguas servidas desde sus redes de distribución. [24]

Jiménez (2009) evaluó la calidad química de las aguas subterráneas en el área de Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco. Para ello fueron analizadas 31 muestras, en donde, captadas en 18 aljibes, 12 de río y 1 de morichal. Por otro lado, se determinó la concentración de las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , y SiO_2 (sílice disuelta). La interpretación de los resultados obtenidos, permitió establecer que las aguas presentes en la zona son $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-HCO}_3^-$, $\text{Na}^+\text{-SO}_4^{2-}$ y $\text{K}^+\text{-SO}_4^{2-}$; así mismo, estos datos permitieron establecer que la interacción agua- medio poroso, a través del intercambio iónico, las precipitaciones y las actividades antrópicas, son los factores que controlan la composición química de las aguas subterráneas. Por otra parte, el 93,5% de las muestras son clasificadas como aguas de buena a excelente calidad, pudiendo ser utilizadas en cualquier actividad; mientras que el otro 6,5% están por debajo de la clasificación de buenas, las cuales pueden ser usadas en actividades agropecuarias e industriales de la región. [25]

Oropeza (2009) estudió hidrogeoquímicamente las aguas subterráneas de la cuenca de los Valles del Tuy, estado Miranda. Para el análisis, se recolectaron 22 muestras de aguas subterráneas y 3 muestras de aguas superficiales, a las que se le midieron los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad y temperatura; a su vez en el laboratorio se determinaron las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , SiO_2 , HCO_3^- y algunos elementos traza como Cd, Li, Sr, Zn y Mn. En esta zona se identificaron dos tipos de agua, $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ y $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, del mismo modo el 99,75% de las aguas no pueden ser utilizadas para el consumo humano, debido a la elevada concentración de Cd. [26]

Blanco (2011) con el propósito de tener una visión de los procesos que controlan la composición química de los cuerpos de aguas superficiales en la cuenca del río Caucagua, estado Miranda, determinó las concentraciones de las especies mayoritarias Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- , sílice disuelta (SiO_2) y P; así como también se realizó la medición de los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad eléctrica y temperatura en dichos cuerpos de agua, con el objetivo de estimar el grado de contaminación de dicha cuenca. Los resultados obtenidos indicó que en los ríos Araira, Cupo y Chuspita, ubicados al noreste de la cuenca es donde están las concentraciones más elevadas de las especies analizadas; mientras que las menores concentraciones son ubicadas en los ríos Izcaragua, Curupao, Ingenio y Churca. Este autor concluyó que las variaciones de las tasas de disolución encontradas en este estudio hacia el noroeste de la cuenca, son debidas a la distribución precipitación-escorrentía; no obstante, en los efluentes del noroeste son productos de la combinación de precipitación-escorrentía y la litología. [27]

Betancourt (2012) determinó la concentración de especies mayoritarias y elementos traza en 19 muestras de aguas subterráneas, captadas en la cuenca Santa Lucía. Esta determinación se realizó con el fin de aportar información sobre la calidad química de dicha cuenca. A través del diagrama de Piper se identificaron 5 tipos de agua las cuales fueron $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ y $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$. La interacción agua- roca, a través de la disolución y precipitación de minerales carbonatados como calcita y dolomita; así como la hidrólisis de sales evaporíticas como yeso y halita, son los principales procesos responsables de la composición química de las aguas. De la misma forma, se determinó que la mayoría de las muestras analizadas no son aptas para el uso doméstico, pero si son adecuadas para el uso en la agricultura y la ganadería. [28]

Pérez (2013) realizo el estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas correspondientes al acuífero El Taparo, ubicado en la península de Paraguaná en el estado Falcón, Venezuela. Para ello fueron captadas 18 muestras pozos de

bombeo y aljibes, a las cuales se les determinó especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , SiO_2 , NO_3^- a fin de conocer factores y procesos que controlan la composición química de las aguas, así como también en la etapa de campo se realizó la medida de los parámetros pH, conductividad y temperatura. A través del uso de diagramas de Piper y figuras de Stiff se identificaron 3 tipos de aguas: $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$ y $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$. Pérez determinó que solo el 5% de las aguas analizadas eran aptas para el consumo humano caracterizada por el agua bicarbonatada sódica presente en una sola muestra captada. ^[29]

II.13. Zona de estudio

En esta sección son desarrollados y descritos las principales características de la zona de estudio, como su ubicación, relieve, clima, suelos, vegetación y geología.

II.13.1. Ubicación del área de estudio

La zona de estudio cuya superficie es de 87,32 Km^2 , está ubicada específicamente en el eje localizado entre el valle de Duaca, la población de El Eneal y Perarapa, en el Municipio Crespo, en la región centro occidental del país, al noreste del estado Lara y formando parte de la depresión de Barquisimeto.

El Municipio Crespo está al norte de Barquisimeto, con una elevación de 700 m.s.n.m, alberga una población de alrededor 49.697 habitantes según el censo realizado por el Instituto Nacional de Estadística en el año 2011. Sus principales actividades económicas son la agricultura, la ganadería y el comercio. ^[30] En la figura 6 se presenta la ubicación del área de estudio.

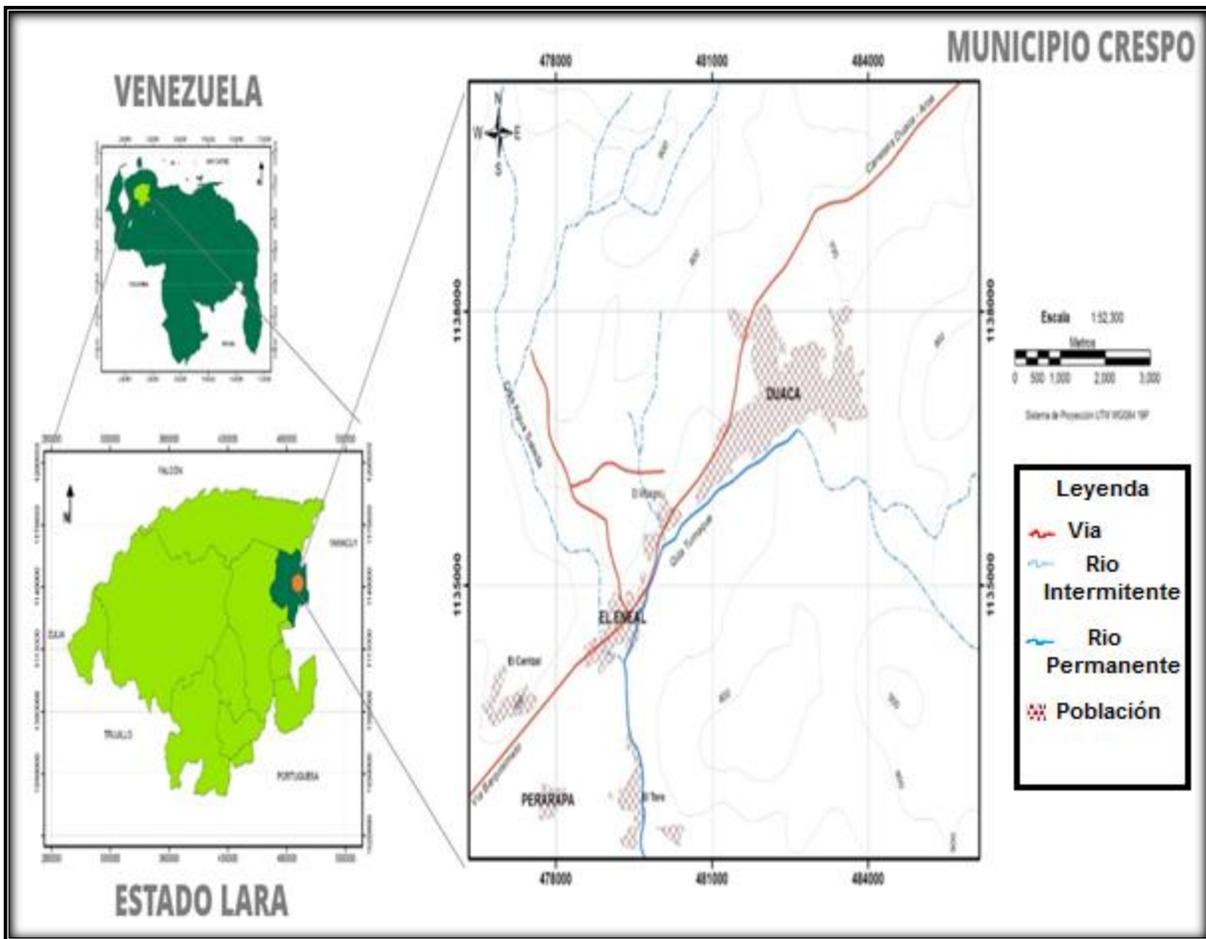


Figura 5. Ubicación del área de estudio ^[30]

La ubicación geográfica corresponde a la hoja cartográfica Maracaibo, número NC 19 IV a escala 1:500.000 y sus coordenadas se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Delimitación de la zona de estudio según sus coordenadas ^[30]

PUNTO DE REFERENCIA	COORDENADAS UTM	COORDENADAS GEOGRAFICAS
Duaca	1137842 N 482855 E	10° 17'36" N 69° 09'24" W
El Eneal	1134961 N 478877 E	10° 16'02" N 69° 11'34" W
Perarapa	1132213 N 477700 E	10° 14'32" N 69° 12'13" W

II.13.2. Relieve

La zona de estudio posee un relieve caracterizado por sistemas de colinas bajas que van desde los 600 hasta los 900 m.s.n.m., con laderas redondeadas que se encuentran ubicadas hacia el oeste de la población de Duaca, hasta terrazas de bajas pendientes al suroeste, con un valle de topografía uniforme donde se emplazan las poblaciones de Duaca, El Eneal, Perarapa y El Toro, tal como se muestra en la figura 6. [30]

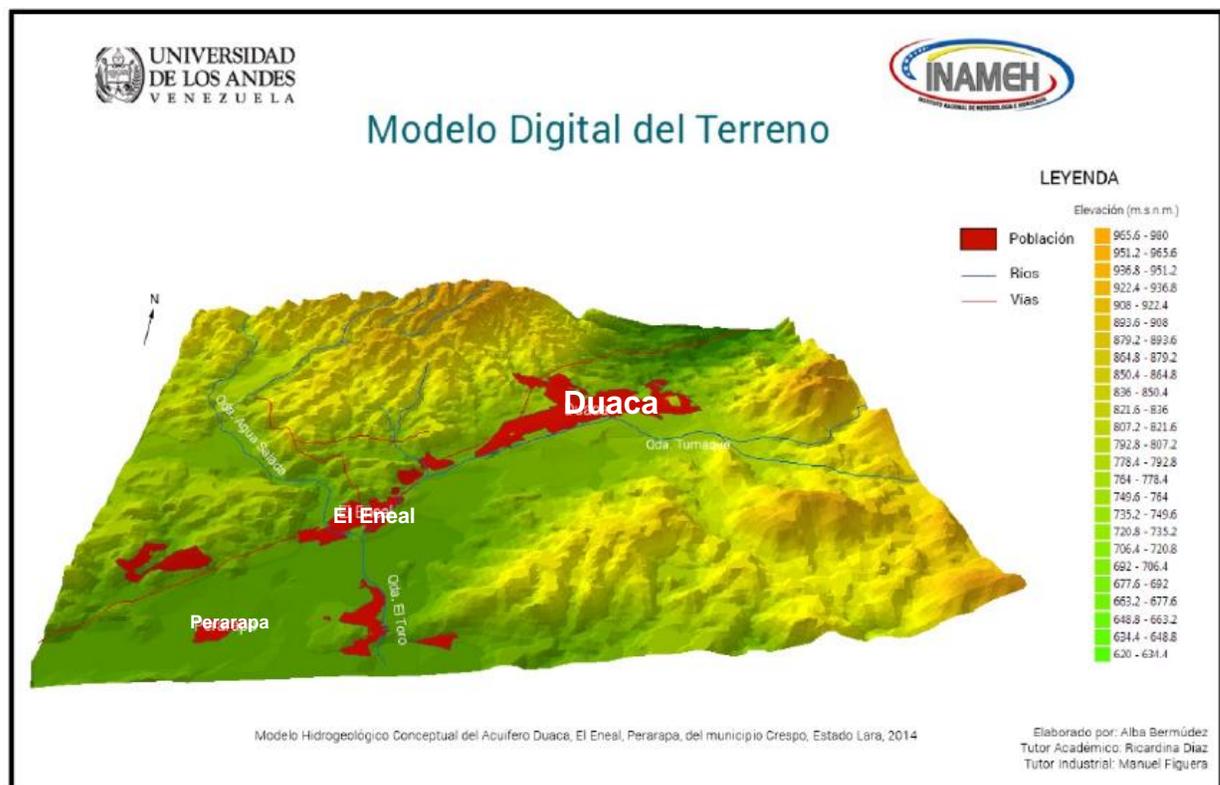


Figura 6. Hidrografía y relieve del área de estudio [30].

II.13.3. Geomorfología

La geomorfología del área de estudio está caracterizada por ser una zona de piedemonte donde la forma de acumulación corresponde a un abanico de explayamiento. Duaca surgió de la existencia de un surco intermontano que

forman las Sierras de Aroa y Bobare, ocupando una zona relativamente llana que sirve de divisoria de aguas entre las cuencas de los ríos Aroa y Turbio. Por lo tanto, la zona en estudio es de valle intramontano, de transición entre la planicie El Cují-Tamaca (al sur de Duaca) y el sistema de la Serranía Aroa, al este y noreste de Duaca. ^[30]

II.13.4. Clima

El clima de la zona de estudio va de semihúmedo a seco, según la clasificación climática de Thornthwaite. Al encontrarse el área de estudio en un aluvión limitado por las serranías de Aroa y Bobare, las precipitaciones son escasas y las temperaturas son altas, debido a que estas serranías actúan como obstáculo para la circulación de los vientos que van desde el este con velocidad promedio de 4 m/s. La sequedad del ambiente es típica, ya que la evaporación supera las precipitaciones. ^[30]

II.13.4.1. Precipitación

El régimen pluviométrico es de aproximadamente 755 mm anuales durante los 23 años de registro (1990-2013). El período de lluvia cubre gran parte del año, desde los meses de mayo a noviembre, siendo los de mayor intensidad junio y agosto. El periodo seco se corresponde a los meses de diciembre a abril, según datos tomados de la estación pluviométrica de Duaca.

Como se observa en la figura 8, la evapotranspiración (ETP) es mayor que la precipitación (PP), lo que se evidencia el carácter semiárido del área de estudio.

^[30]

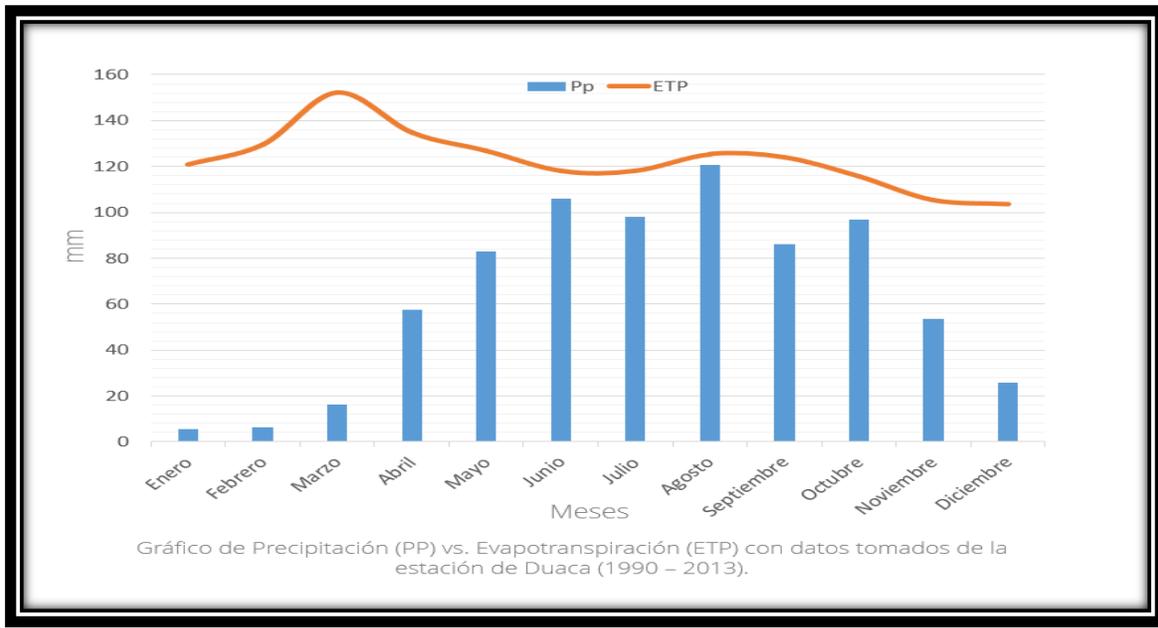


Figura 7. Gráfico de precipitación (PP) frente a la evapotranspiración (ETP) con datos tomados de la estación de Duaca (1990 – 2013).^[30]

II.13.4.2. Temperatura

Según datos medidos entre el 2010 y 2013 por el INAMEH, la temperatura media anual oscila entre 24 y 27°C.

II.13.5. Hidrografía

En la zona de estudio se encuentran dos quebradas llamadas Tumaque y Agua Salada, ambas fluyen en sentido noreste al sur. Se destaca el régimen intermitente en la quebrada Agua Salada. El patrón general de drenaje es de tipo dendrítico, formado por quebradas que se van ramificando de forma arborescente y el escurrimiento es de carácter torrencial en el frente montañoso particularmente en la Serranía de Aroa.^[30]

II.13.6. Hidrogeología

En Venezuela están establecidas cuatro grandes provincias hidrogeológicas, a saber: Andina-Vertiente Atlántica y del Caribe, Planicies Costeras, Orinoco o Llanos y Escudo Septentrional o de Guayana (Figura 8). Estas provincias fueron establecidas de acuerdo a factores como la importancia de las aguas subterráneas, los tipos y desarrollo de acuíferos, el flujo subterráneo, las fuentes de recarga, la porosidad y la permeabilidad de las rocas, y la calidad de las aguas. Atendiendo a esta zonificación del país, el área de estudio pertenece a la Provincia Andina-Vertiente Atlántica y del Caribe. [31]

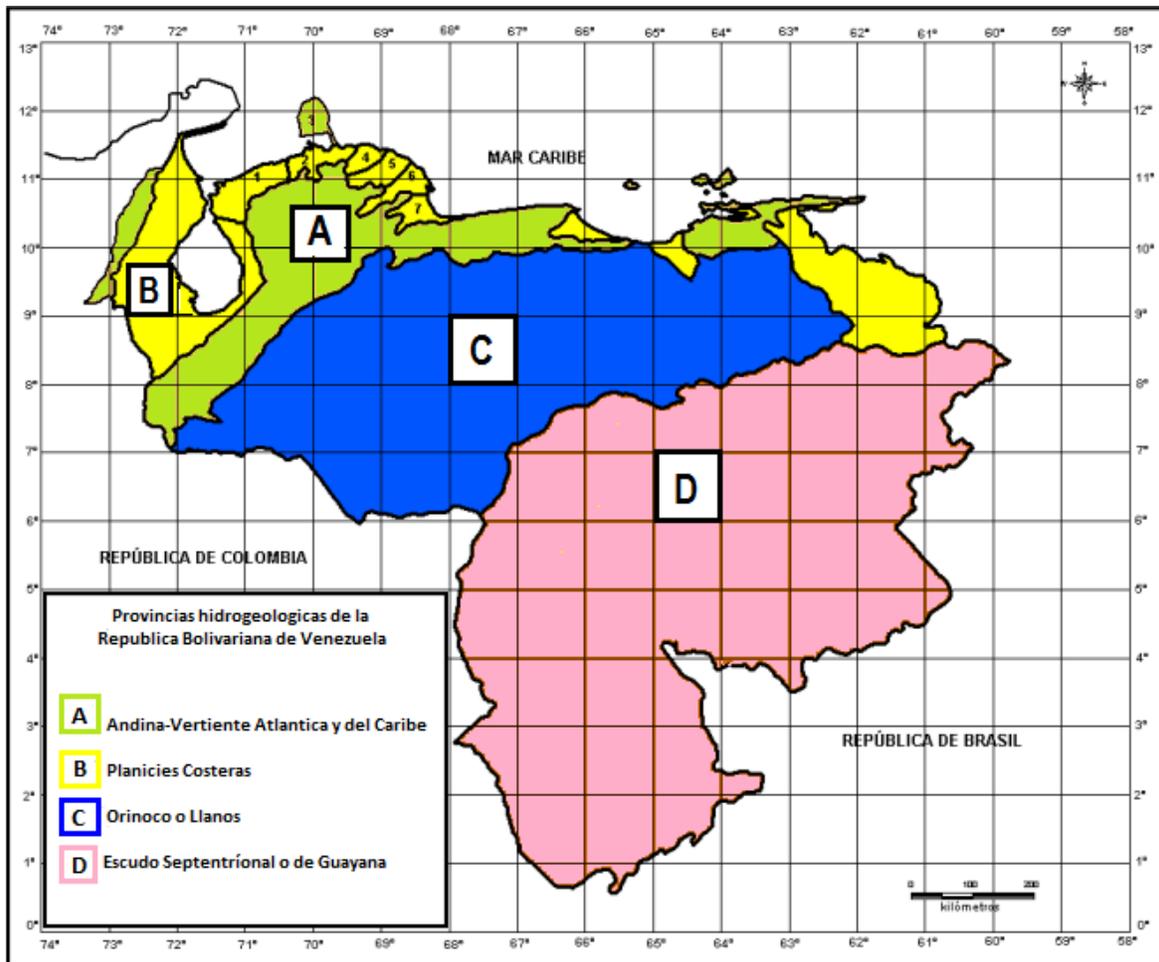


Figura 8. Provincias hidrogeológicas [32]

La fuente de abastecimiento actual en la mayoría de las comunidades del Municipio Crespo, está representada por los pozos de 80 a 100 metros de profundidad que explotan el acuífero Duaca- El Eneal, constituidos por 17 pozos operados por HIDROLARA, de un total de 28 pozos activos identificados en el estudio sobre la evaluación del recurso de agua subterránea. Estas poblaciones no poseen fuentes de aprovechamiento de aguas superficiales en el área. Por otro lado, existen diversos pozos encontrados en las haciendas de producción agrícola que les permite satisfacer sus actividades mediante un sistema de riego. ^[30]

De acuerdo a la información obtenida de las diferentes investigaciones realizadas en el área de estudio, se tiene que los volúmenes de las reservas de agua del acuífero para el 2013 eran de 9,8 millones de metros cúbicos, pero para estudios realizados en el 2005, se tienen reservas de aproximadamente de 30 millones de metros cúbicos, pudiendo asumirse que la extracción del recurso es mayor comparada con la recarga del acuífero. ^[30]

II.13.7. Suelo

En el estado Lara predominan suelos con texturas medias, estos se ubican indistintamente en los sistemas de relieves propios de montañas, colinas y valles. Suelos arcillosos cubren un pequeño porcentaje del área, así como también las texturas gruesas que están en su mayoría al oeste del estado. Para las colinas en las áreas secas, el estado está caracterizado por suelos pocos profundos con una textura muy fina relativamente impermeable, donde la cubierta del suelo prácticamente no existe. Aunque muchos de los suelos en las principales depresiones secas son más profundos, presentan limitaciones similares y son consideradas como susceptibles a la degradación. ^[30]

II.13.8 Geología

II.13.8.1. Geología regional

El estudio geológico en el estado Lara presenta en gran parte un complejidad estratigráfica y tectónica debido a ser el área de convergencia entre los sistemas orogénicos de la Cordillera de Los Andes y del Sistema Montañoso del Caribe, además de presentar gran influencia tectónica de deslizamientos submarinos durante el Cretáceo Superior-Paleoceno-Eoceno, así como la ausencia de fósiles en algunas de sus unidades. ^[30]

II.13.8.1.1 Formación Nirgua (Neocomiense, Cretáceo Inferior)

La Formación Nirgua consta de esquistos cuarzomicáceos, calizas cristalinas macizas, anfibolitas cuarcitas, esquistos gnéisicos cuarzo-micáceo-feldespáticos y esquistos cuarzo-micáceoclorito-granatíferos. Bellizia y Rodríguez (1966) señalan que las rocas características de esta formación son las diferentes variedades de anfibolitas y las calizas macizas cristalinas. Otros tipos de minerales accesorios que se presentan en las anfibolitas son: cuarzo, calcita, albita, rutilo, esfena, moscovita, ilmenita, magnetita y pirita. En la unidad se incluyen unos 100 metros de espesor de calizas cristalinas marmóreas, cuyo nombre dado por Bushman (1959, 1965) fue el de Formación Río Abajo, que actualmente se designan como Calizas de Río Abajo para constituir una litología local. ^[30]

II.13.8.1.2. Formación Aroa (Barremiense, Cretáceo Inferior)

Bellizia y Rodríguez (1966) introdujeron este nombre para designar una espesa secuencia de rocas metamórficas, expuesta en el Distrito Minero de Aroa, con la cual se asocia la mena de piritas cupríferas. La unidad consiste esencialmente de esquistos calcáreos grafitosos, filitas grafitosas, esquistos cuarzo-micáceos-grafitosos, calizas laminadas y calizas macizas, que constituyen más del 75% de la unidad. Las calizas laminadas se interestratifican con los esquistos calcáreo-

grafitoso y filitas, la caliza cristalina aflora en horizontes de hasta 20 metros de espesor, en la cual algunas calizas son dolomíticas.

Las rocas esquistosas están mineralógicamente constituidas por calcita, grafito, sericita, cuarzo, feldespato, clinozoisita, zoisita, pirita y clorita. Según Bellizzia y Rodríguez (1966) estas rocas constituyen buenas capas guías por su color variable entre verde pálido y oliva, que contrasta con la sección grafitosa restante; abundan hacia la parte media de la unidad, donde alcanzan 50 metros de espesor. Por su parte, Bushman (1959) se refirió a estos esquistos con el nombre de “esquistos de Agua Viva” y los incluyó en su formación (hoy Grupo) Los Cristales.
[30]

II.13.8.1.3. Formación Mamey (Aptiense, Cretáceo Inferior)

La unidad que constituye a la Formación Mamey cubre en aparente concordancia a la Formación Aroa, ésta aflora al norte de Yaritagua y al este de Duaca. Su mejor sección se halla en las quebradas Mamey y Nonavana. Se compone esencialmente de esquistos cuarzo-micáceo-sericíticos, esquistos calcáreos, filitas grafitosas, meta-conglomerados, meta-areniscas calcáreas y calizas laminadas. En los alrededores de Duaca en la localidad de Tumaque, cerca de la base de la formación, se encuentra una espesa sección de calizas macizas puras, cristalinas y de carácter biohermal.

Las unidades características de la Formación Mamey son los esquistos cuarzo-sericíticos y los meta-conglomerados, cuyos fragmentos muestran efectos cataclásticos, de fracturamientos y estiramientos producidos durante el metamorfismo. También se tienen micro y macro brechas en fragmentos líticos de calizas y filitas de una matriz arcillosa-calcárea. Los componentes principales de las meta-areniscas y los meta-conglomerados son cuarzo y feldespatos esencialmente potásicos en una matriz o cemento arcilloso-calcáreo. Esta Formación se puede considerar como producto de una sedimentación nerítica relacionada a probable levantamiento epirogénico de la Serranía de Aroa. [30]

II.12.8.1.4. Formación Bobare (Albiense, Cretácico Inferior)

La Formación Bobare se compone principalmente de areniscas cuarzosas oscuras, gris claro y crema, de textura variable que va desde grano muy grueso, a veces conglomerático hasta grano fino, predominando las de grano medio. Las areniscas son duras, densas y con textura en parte sacaroide. Los granos poseen bordes sub-angulares y sub-redondeados, constituidos por cuarzo, micas y pequeñas cantidades de feldespatos, el cemento es silíceo y a veces calcáreo o ferruginoso. Algunas poseen algo de matriz arcillosa y es frecuente observar láminas o escamas de lutitas y perdigones de arcilla. Las areniscas cuarzosas frescas son de color gris, gris azulado, gris oscuro y algunas de color crema, en superficies meteorizadas, predominan los tonos rojizo, amarillento y marrón. Estas rocas constituyen la serranía del mismo nombre en el estado Lara, que se extiende desde el norte de Barquisimeto hasta la Serranía de Churuguara-Siquisique al norte; hacia el este, el Valle de Duaca la separa de la Serranía de Aroa, hacia el oeste, enlaza con la Serranía de Aroa, y hacia el oeste, enlaza con la Serranía de Matatere.^[30]

II.12.8.2. Geología local

La geología local cuenta con la Formación Mamey la cual fue descrita con anterioridad y Aluviones Cuaternarios

II.12.8.2.1. Aluviones Cuaternarios

La geología característica de la zona en estudio está representada por sedimentos recientes, específicamente gravas, arenas, limos y arcillas formando terrazas aluvionales que predominan en la población de Duaca y sus alrededores. Los grandes valles de Quíbor y Duaca cubiertos por material Cuaternario, podrían tener un origen tectónico o ser el resultado del arreglo caótico producido por los deslizamientos submarinos. Posteriormente, por procesos de erosión diferencial en las rocas duras y blandas, desarrollan una fisiografía de “Lomo de Camello,

característica de la parte central del estado Lara. Las terrazas y abanicos aluvionales cortados a niveles más altos que los valles que los circundan, indican levantamientos recientes.^[30]

III. Metodología

La metodología sugerida en este trabajo de investigación, involucro 3 etapas, a saber: una de pre-campo, previa a la captación de las muestras; una fase de campo, donde se hizo la toma de las muestras y la medición de algunos parámetros fisicoquímicos in situ; y la etapa de laboratorio, que involucro lo referente a el análisis químico, seguida de la interpretación de los datos recolectados y redacción del manuscrito. A continuación se describirá cada una de las etapas antes mencionadas, en forma detallada y se muestra en las figuras 9, 11 y 12 un esquema general de las mismas .

III.1. Etapa pre- campo

Esta etapa consistió en la revisión bibliográfica, de manera de contar con los argumentos teóricos necesarios referentes al tema; así como también, de los principales rasgos descriptivos de la zona, con el fin de obtener suficiente información para realizar la planificación del muestreo. Para ello, se consultaron Trabajos Especiales de Grado, artículos, Trabajos de Grado de Maestría y Tesis Doctorales; así como mapas políticos, hidrológicos, hidrogeológicos, geológicos y topográficos. Así como el conocimiento previo de la ubicación de los pozos de aguas subterráneas de interés, mediante el inventario cedido por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH) y por la Hidrológica Regional (HIDROLARA)

Del mismo modo, en la etapa de pre-campo se realizó la preparación del material a utilizar, el cual incluyó el tratamiento de los envases de polietileno de 1000 mL de capacidad utilizados durante la captación de muestras para la determinación de

cationes y aniones mayoritarios; para ello, los envases fueron lavados con abundante agua destilada por lo menos 3 veces y luego con agua desionizada.

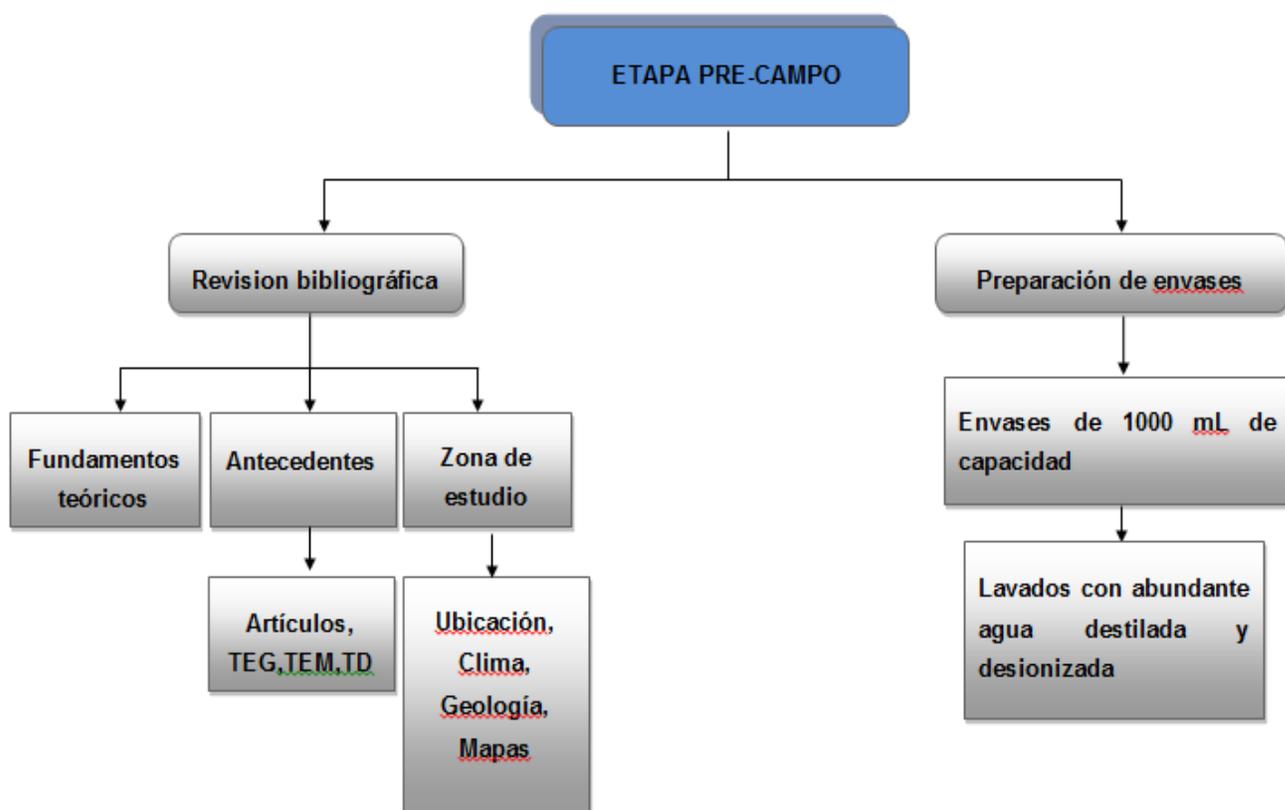


Figura 9. Esquema de la metodología experimental de la etapa de pre-campo

III.2. Etapa de campo

La etapa de campo principalmente se basó en la realización del proceso de captación de muestras de aguas subterráneas en 20 pozos de bombeo y en 1 de

agua superficial (Figura 10). Dichas muestras fueron tomadas y almacenadas en envases polietileno de 1000 mL de capacidad, previamente curados con el agua a muestrear. Simultáneamente, se realizó la medición “in situ” de los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad y temperatura, así como también, de la concentración de los sólidos disueltos totales (SDT). Para la medición de dichos parámetros se contó con una sonda multiparamétrica marca ORION provista de electrodos para pH y conductividad la cual fue calibrada con soluciones reguladoras de 4,0 y 7,0 unidades de pH.

Posteriormente, las muestras recolectadas se preservaron a una temperatura no mayor a 5°C para evitar la descomposición del NO_3^- , así como la pérdida o ganancia de HCO_3^- , para luego ser utilizadas para la determinación de cationes, aniones y sílice disuelta. En el apéndice A se presentan los datos fisicoquímicos obtenidos en esta etapa.

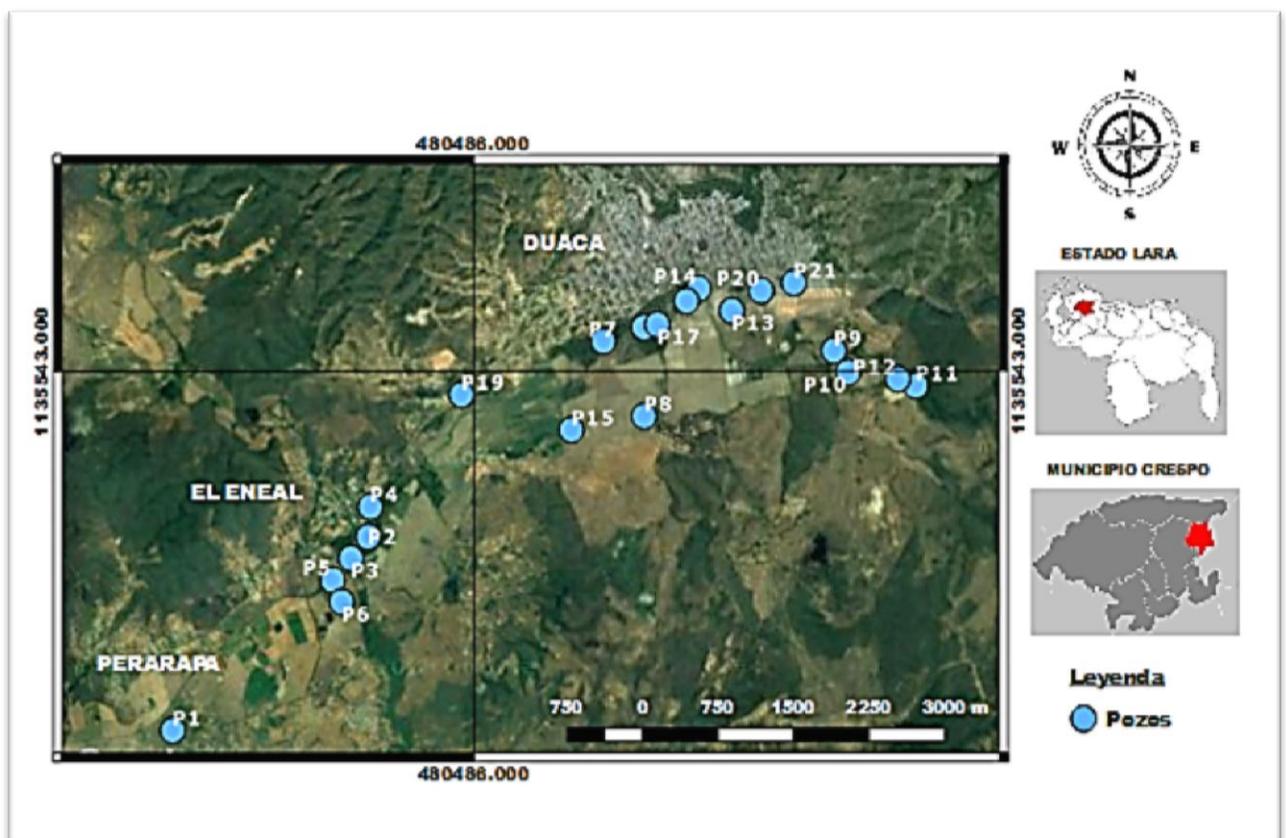


Figura 10. Ubicación de los pozos

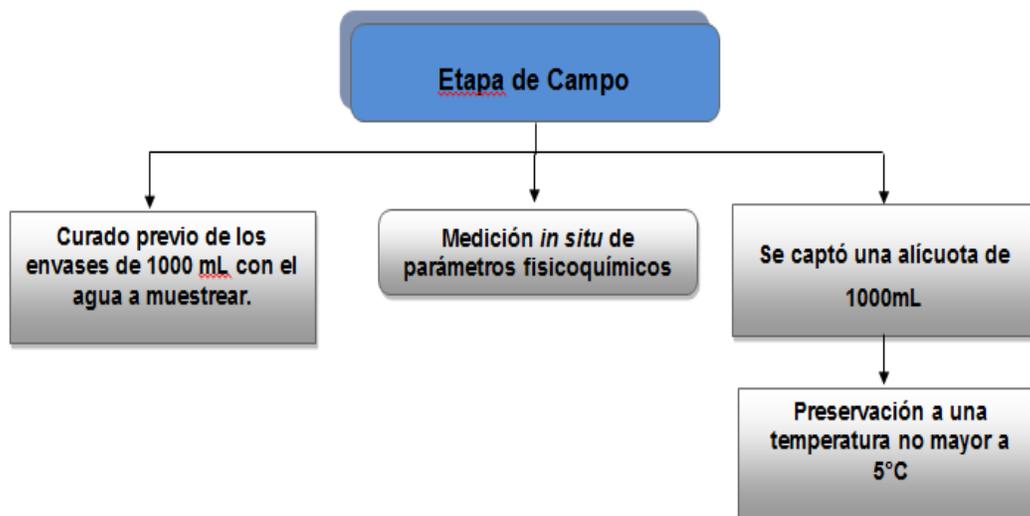


Figura 11. Esquema de la metodología experimental de la etapa de campo

III.3. Etapa de laboratorio

Inicialmente esta etapa metodológica consistió en separar la muestra captada en los envases de 1000 mL en envases de 500 mL, con la finalidad de obtener iguales porciones de la muestra de agua para la posterior determinación de cationes y sílice disuelta (SiO_2), de los aniones y alcalinidad.

Seguidamente, una de las alícuotas de aproximadamente 500 mL, a ser utilizada para la determinación de cationes y sílice disuelta (SiO_2), fue filtrada a través de una membrana de filtro de $0,45 \mu\text{m}$ con el fin de eliminar los sólidos suspendidos presentes. El filtrado fue posteriormente preservado en envases de polietileno de 500 mL tratado previamente con HNO_3 al 10% v/v y luego lavados con abundante agua destilada y desionizada. Luego, se agregó aproximadamente 2 mL de HNO_3 concentrado y bidestilado, para obtener un pH <2 , de esta forma se evita la adsorción de metales sobre las paredes de los envases.

Por su parte, los 500 mL restantes de la muestra inicial de 1000 mL, fueron trasvasados en envases de polietileno de 500 mL de capacidad lavados previamente con abundante agua destilada y desionizada. Seguidamente, fueron preservadas a una temperatura no mayor a 5°C; esta última alícuota fue utilizada para la determinación de aniones y de la alcalinidad.

Las determinaciones de cationes, sílice disuelta (SiO₂) y alcalinidad fueron realizadas en el laboratorio de Hidrogeoquímica del Instituto de Ciencias de la Tierra, ubicado en la Universidad Central de Venezuela. Por su parte, La determinación de aniones fue realizada en el departamento de soporte tecnológico de Química Analítica del Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP).

III.3.1. Determinación de la alcalinidad.

La determinación de alcalinidad se realizó mediante la aplicación del método de Gran, el cual consiste en una titulación potenciométrica, con H₂SO₄ 0,0211N previamente valorado y una alícuota de 25 mL de la muestra. La titulación fue realizada empleando una bureta de 50 mL y un potenciómetro provisto de un electrodo de pH, marca Orión 5 Star.

De esta forma se obtiene una función la cual viene dada por la siguiente expresión: $G = (V_t + V) 10^{-pH}$, siendo V_t el volumen del titulante y V el volumen de la muestra ^[33]. Al realizar la extrapolación hasta valor cero de la función de Gran, se obtiene el volumen del punto final de la titulación, lo que conceptualmente significa que en ese punto comienza un aumento en la concentración de los iones hidronios libres y que las especies alcalinas han pasado a su forma acida ^[31]. Las gráficas obtenidas aplicando el método de Gran para las muestras de aguas estudiadas, se presentan en el Apéndice D.

III.3.2.Determinación de la concentración de los cationes Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺

Mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica, se realizó la determinación de las concentraciones de los cationes Mg²⁺ y Ca²⁺ y por emisión atómica los cationes Na⁺ y K⁺. La determinación de estas especies fue realizada utilizando un espectrofotómetro marca Perkin- Elmer modelo 200, mediante el método de la curva de calibración. Esto implicó la preparación de patrones que permitieron construir dichas curvas de calibración lo que permitió posteriormente conocer la concentración de la muestra desconocida. En el apéndice B, son presentadas las concentraciones obtenidas para cada especie, asimismo, las curvas de calibración correspondientes a cada catión son mostradas en el apéndice E.

III.3.3.Determinación de la concentración de los aniones Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻

Las muestras utilizadas para la determinación de los aniones fueron mantenidas a una temperatura no superior a 5°C, y su medición fue realizada mediante la técnica de cromatografía iónica utilizando el equipo Thermo Scientific, modelo Dionex ICS-2100, gracias a la colaboración del Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP).

III.3.4.Determinación de sílice disuelta (SiO₂)

La concentración de sílice disuelta (SiO₂) en las muestras de agua, fue realizada a través de la técnica de fotolorimetría, utilizando un espectrofotómetro de absorción molecular, marca UNICO 1. Para ello, se aplicó el método de molibdato azul. Esta consistió en tomar una alícuota de la muestra y agregarle 5 mL de una solución de molibdato de amonio al 5% hasta que se formó el complejo amarillo silicomolibdato. Luego de unos minutos, se agregó 5 mL de una solución de ácido oxálico al 5%, para evitar las interferencias con fósforo, ya que este ácido destruye al ácido molibdofosfórico más no al ácido molibdosilícico. Finalmente, se

agregaron 3 mL de una solución de sal de Mohr ó sulfato ferroso de amonio, para de esta manera reducir el complejo amarillo (silicomolibdato) al silicomolibdeno azul. El procedimiento antes descrito se aplicó tanto a las muestras como a los patrones, así como a un blanco al que no se le agregó la solución de silicio. En el Apéndice F, se muestra la curva de calibración generada aplicando éste método.

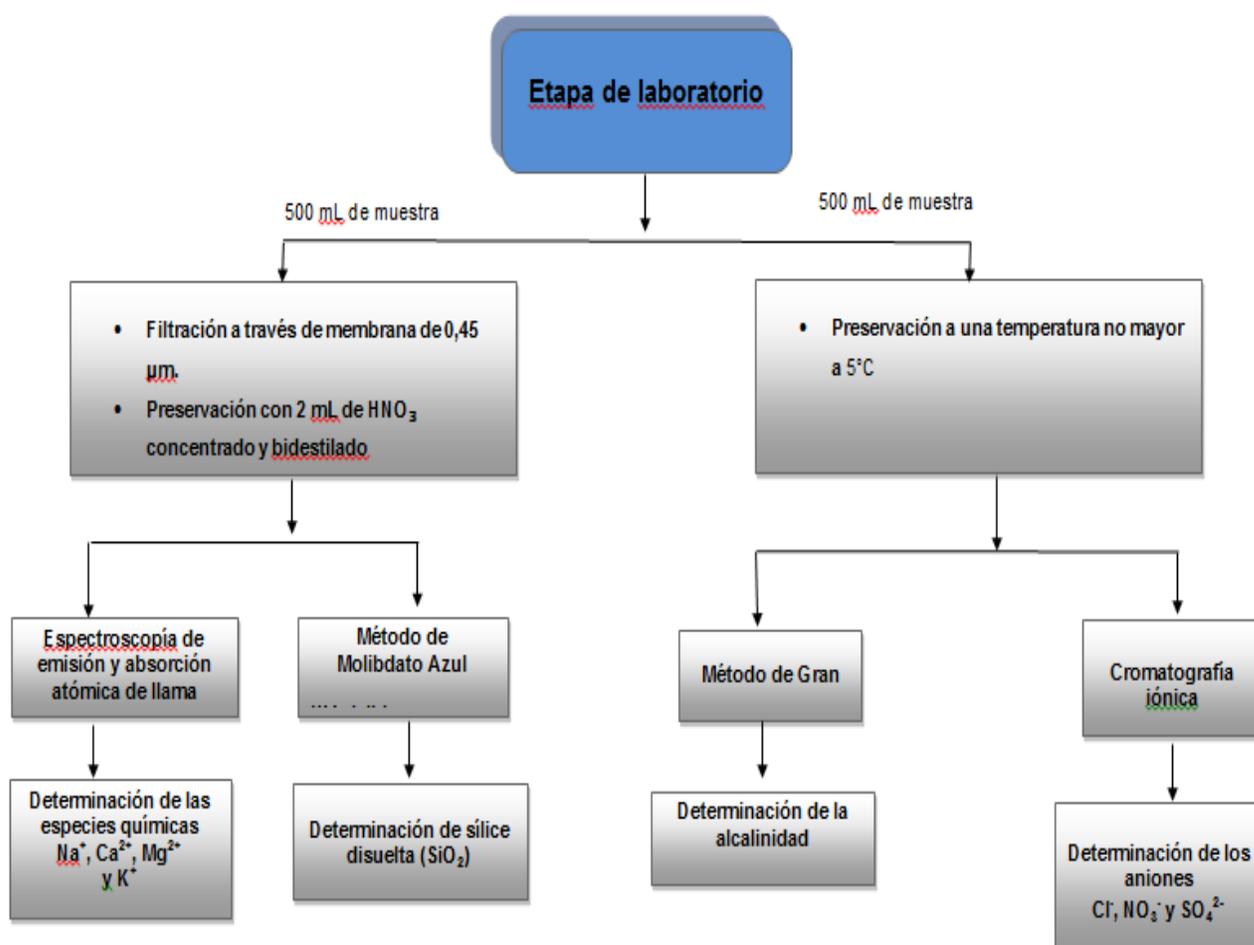


Figura 12. Esquema de la metodología experimental de la etapa de laboratorio.

IV. Presentación y discusión resultados

En esta parte son presentados y discutidos los resultados obtenidos a partir de los análisis realizados durante la etapa de campo y laboratorio, en las 20 muestras de aguas subterráneas, así como en la muestra de agua superficial, ambos tipos de aguas captadas en la región de Duaca, El Eneal y Perarapa. Para ello, primero fue realizado la validación de los resultados, seguido del cálculo de la precisión de los análisis y de los límites de detección. En el Apéndice A, se registran los valores de concentración en mg/L de las especies químicas analizadas, así como de los parámetros fisicoquímicos medidos en campo.

En el contexto de la estructura del manuscrito, luego se desarrolla un apartado referido a la clasificación de las facies hidrogeoquímicas mediante la elaboración de los diagramas de Piper y Stiff, gráficos que fueron procesados por el programa Aq.qA 1.5 RockWare In. (2015). Posteriormente, se realizó la caracterización geoquímica con el apoyo de la interpretación de cajas gráficas y mapas de distribución espacial elaboradas con el programa Statistica 7.0 y el software Surfer 8.

En el mismo orden de ideas, se construyeron diagramas de Giff y algunas relaciones iónicas, con el propósito de evaluar e identificar los diversos procesos que controlan la composición química de las aguas subterráneas de la zona de estudio.

Finalmente, el uso de la Normativa para la Clasificación y Control de la Calidad de Cuerpos de Agua contenida del Decreto N° 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995), permitió clasificar las muestras de agua en función del uso para el cual pueden ser destinadas.

IV.1. Validación de resultados

Con el fin de visualizar si los datos obtenidos son confiables desde el punto de vista geoquímico, se realizó la validación de resultados. Para ello, se calculó el balance iónico y la relación entre la conductividad teórica y la conductividad medida en campo.

IV.1.1. Balance iónico y relación de cationes frente a aniones

En la figura 13 se muestra gráficamente el error porcentual del balance iónico, el cual fue obtenido tomando en cuenta las concentraciones de cationes y aniones en meq/L. Desde un punto de vista geoquímico los resultados son confiables cuando el error en el balance iónico es menor o igual a 10% ^[34]; sin embargo, fueron identificadas un grupo de muestras con valores superiores al 10%, lo cual puede ser atribuido a errores en las determinaciones analíticas o a especies químicas no determinadas.

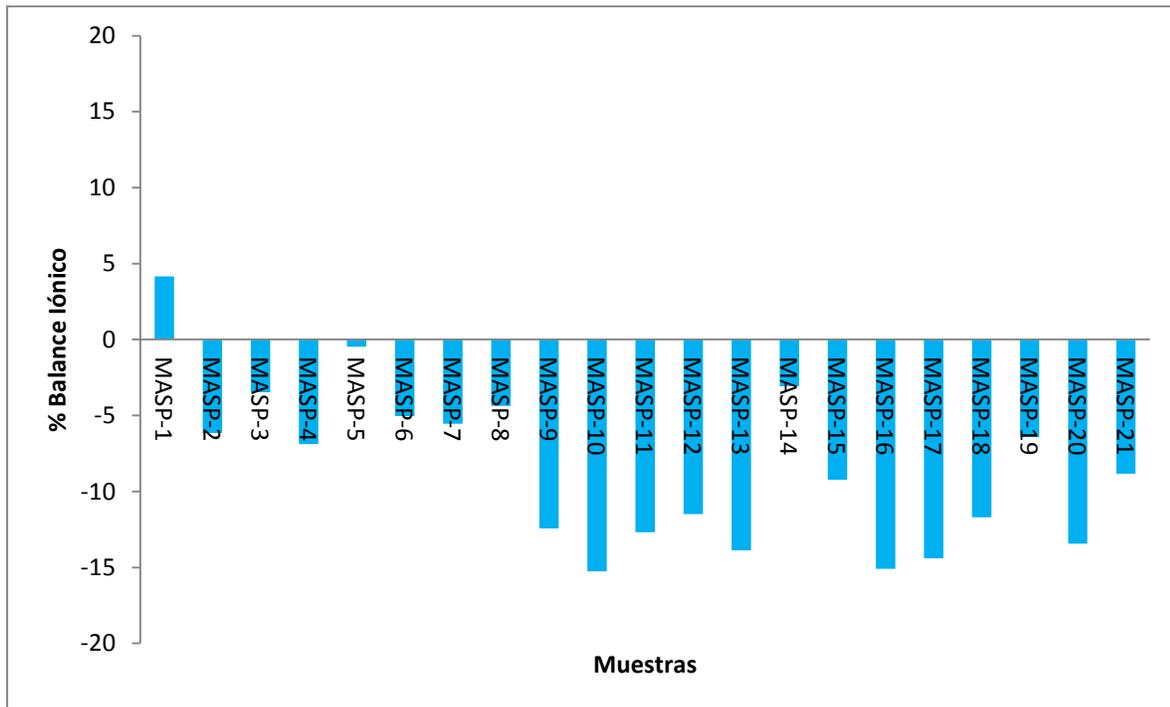


Figura 13. Representación gráfica del error porcentual del balance iónico.

Así mismo, a través de la correlación lineal de la concentración en meq/L entre los cationes y los aniones (figura 14), se corrobora que los resultados obtenidos son confiables, ya que se obtuvo un valor de la pendiente de $0,92 \pm(0,02)$ el cual es muy cercano a 1, así como una baja dispersión, la cual es descrita por el coeficiente de correlación cercano a la unidad ($R^2= 0,9893$). Una pendiente igual a 1, permite señalar que la concentración de aniones y cationes son relativamente iguales. No obstante, el valor de pendiente obtenido en este estudio está por debajo de la unidad, lo que puede ser atribuido a posibles errores cometidos durante el análisis, o la existencia de especies químicas no determinadas. ^[35]

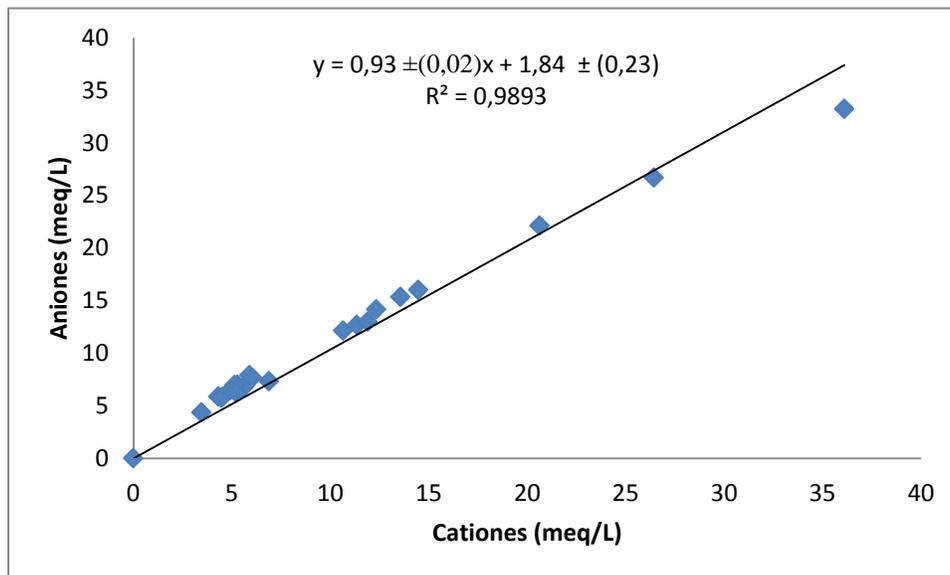


Figura 14. Relación entre cationes y aniones

IV.1.2. Relación entre la conductividad teórica en función de la conductividad de campo

La conductividad teórica se obtiene mediante las contribuciones aditivas de los componentes iónicos y las conductividades equivalentes, calculando la sumatoria del producto del ion por su conductividad (apéndice C). En la figura 15 se puede observar la correlación lineal existente entre la conductividad de campo y la conductividad teórica

para las muestras de agua captadas en la zona de estudio, la cual es descrita mediante la ecuación $Y = 1,30 \pm (0,02) x - 149,99 \pm (23,12)$ y un coeficiente de correlación cercano a la unidad ($R^2 = 0,997$). Nótese, que el valor de la pendiente está en un 30% por encima de la unidad, esto podría ser consecuencia de errores de tipo analítico cometidos durante los análisis.^[35]

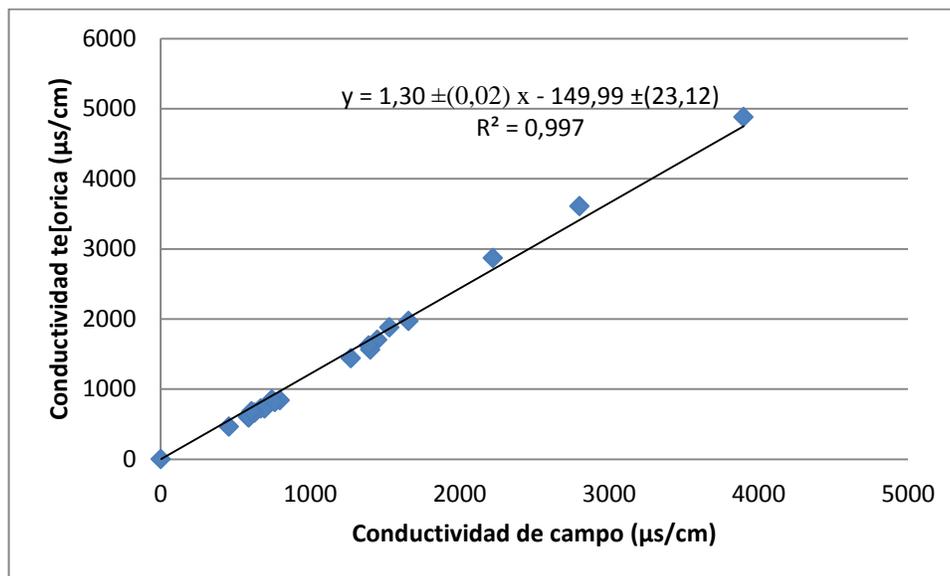


Figura 15. Relación entre la conductividad teórica y la de campo.

En otro orden de ideas, el límite de detección fue calculado mediante la regresión lineal de las curvas de calibración de las medidas arrojadas en los análisis para cada una de las especies químicas determinadas, los resultados obtenidos son presentados en el apéndice G ^[36]

IV.2. Hidrogeoquímica de las aguas estudiadas

Seguidamente se realiza la caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas de la zona de estudio; para ello, fueron utilizados los diagramas de Piper y las figuras de Stiff.

IV.2.1. Clasificación de las aguas mediante el diagrama de Piper

A través de un diagrama de Piper (Figura 16) se puede inferir el o los tipos de aguas subterráneas que están presentes en la región de Duaca, El Eneal y Perarapa, siendo identificadas mediante la proyección de los resultados obtenidos para las 21 muestras recolectadas en 20 pozos y en una de agua superficial.

En este sentido, para la zona de estudio se lograron identificar la presencia de dos tipos de aguas subterráneas, a saber: $\text{Ca}^{+2}\text{-SO}_4^{2-}$ que representa a un 19,05% de la población y las del tipo $\text{Ca}^{+2}\text{-HCO}_3^-$ que representa a un 80,95%.

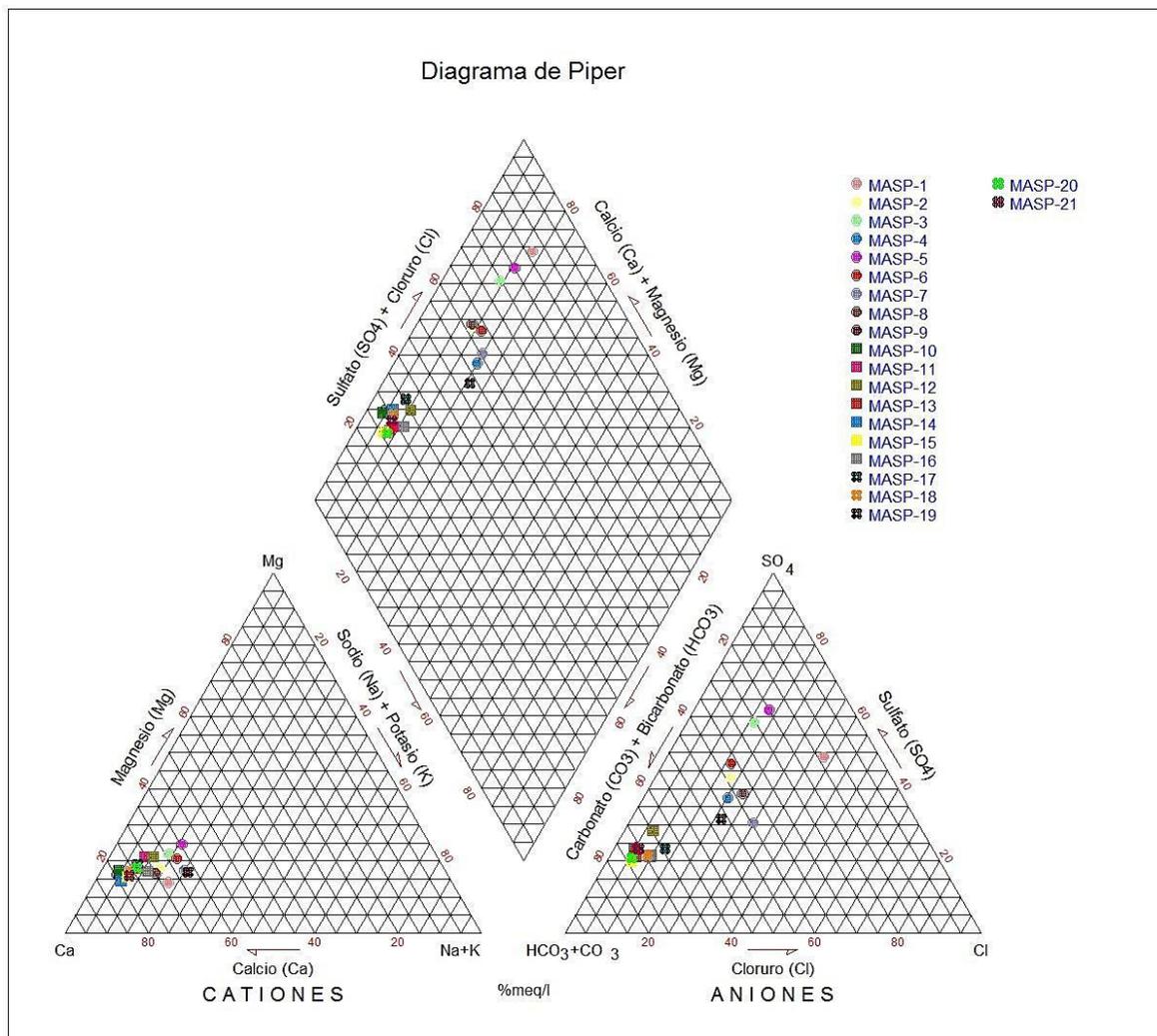


Figura 16. Diagrama de Piper para la zona de estudio

La zona de estudio está conformada mayormente por material sedimentario reciente, que forma parte tanto de la Formación Mamey como del Aluvión Cuaternario. Estos sedimentos se componen esencialmente de esquistos cuarzo-micáceo-sericíticos, esquistos calcáreos, filitas grafitosas, meta-conglomerados, meta-areniscas calcáreas y calizas laminadas. Por lo tanto, a través del diagrama de Piper se puede inferir que la interacción agua-roca producto de la disolución de la calcita contenida en los esquistos

calcáreos y calizas presentes en la Formación Mamey es la principal fuente de Ca^{2+} y HCO_3^- .

Por otra parte, la presencia de sulfato puede ser atribuida a la interacción del agua con las formaciones rocosas y suelos que contienen minerales sulfatados como el yeso, así como también a factores antrópicos. Es importante destacar que en la zona de estudio predominan las actividades agrícolas, que mediante el uso de fertilizantes pueden generar grandes aportes de iones sulfato a las aguas subterráneas de esta zona.

IV.2.2. Clasificación de las aguas mediante las Figuras de Stiff

Para complementar la información obtenida en el diagrama de Piper, se presentan a continuación las figuras de Stiff (Figura 17 y 18), las cuales indican la relativa proporción de los iones mayoritarios en la composición de las aguas para los 21 pozos muestreados ^[37]. En estas figuras la forma del polígono obtenido a través de la proyección de los iones en coordenadas, puede dar una idea sobre el o los tipos de aguas presentes, así como de origen de las mismas

A través de las figuras de Stiff construidas, se pudo corroborar los tipos de aguas identificados a través del diagrama de Piper, verificando la presencia de 2 tipos de aguas a saber: $\text{Ca}^{+2}\text{-SO}_4^{2-}$ y $\text{Ca}^{+2}\text{-HCO}_3^-$, sin embargo a través de dichas figuras se puede conocer el orden de abundancia en meq/L de los iones, el cual es: $\text{Ca}^{+2} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$. En la tabla se muestran los distintos tipos y subtipos de aguas presentes en la zona de estudio.

Tabla 6. Tipos y sub-tipos de aguas subterráneas presentes en la zona

Pozo	Tipo	Sub-Tipo
MASP-1	$\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--Cl}^-$
MASP-2	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-3	$\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-4	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-5	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--Cl}^-$
MASP-6	$\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-7	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-8	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-9	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-10	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-11	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-12	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-13	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Mg}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-14	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Mg}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-15	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Mg}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-16	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-17	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Mg}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-18	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Mg}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-19	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Na}^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-20	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Mg}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$
MASP-21	$\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Mg}^{2+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--HCO}_3^-$

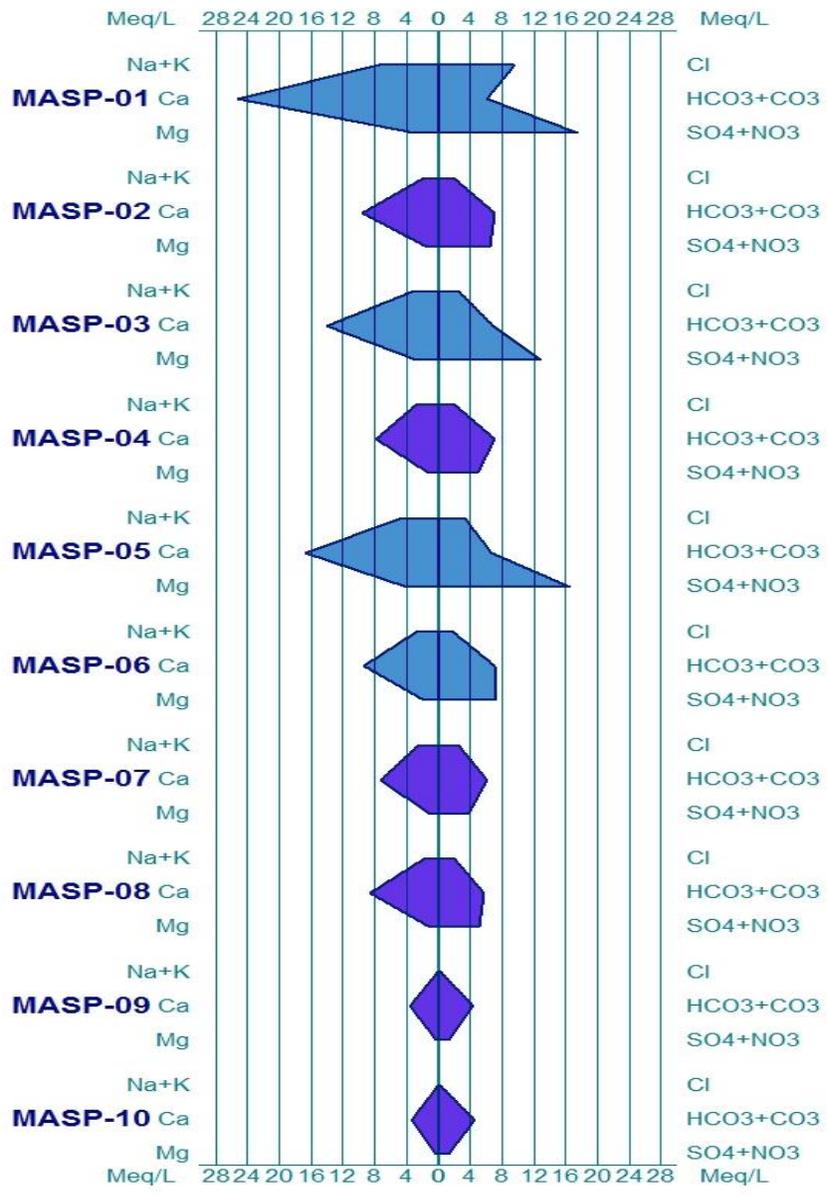


Figura 17. Figuras de Stiff para las MASP1 hasta MASP10

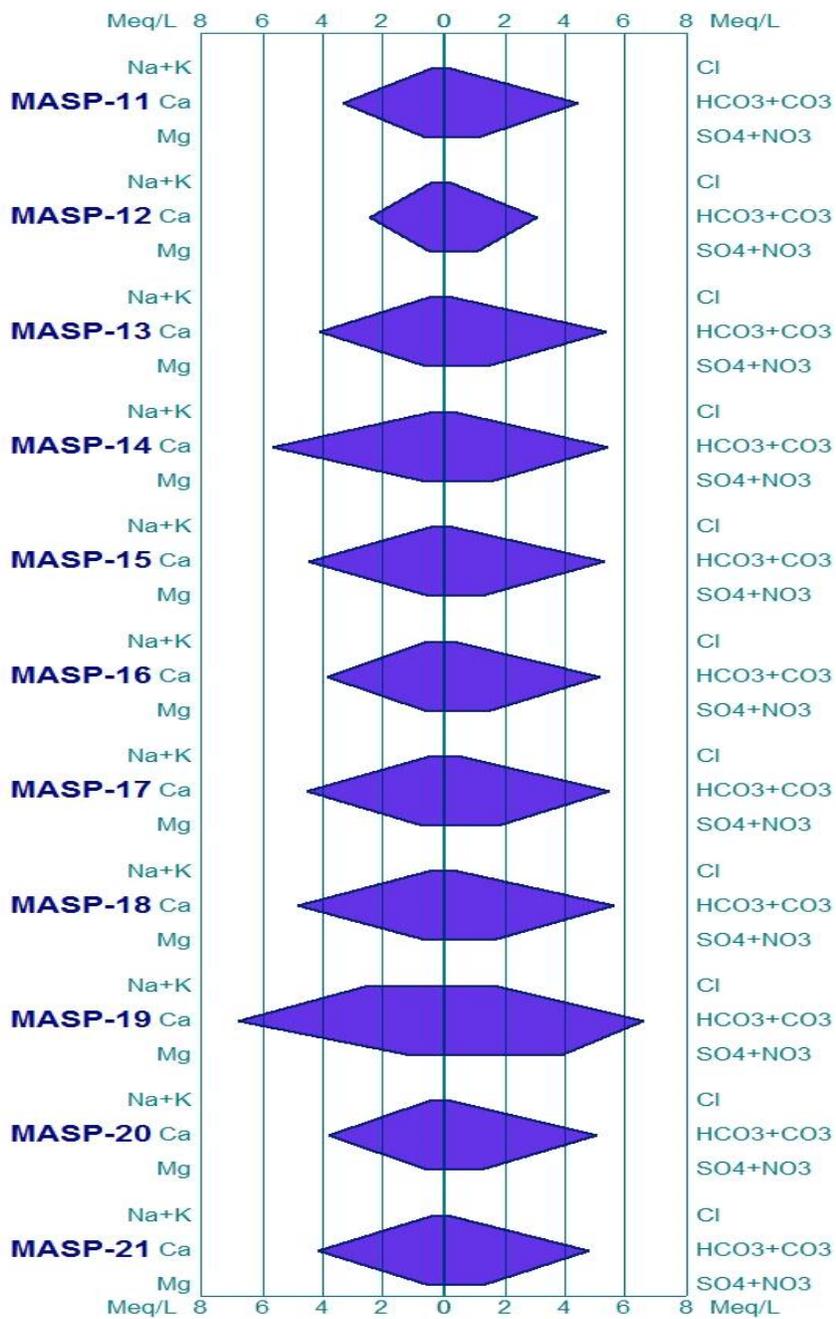


Figura 18. Figuras de Stiff para las MASP-11 hasta MASP-21

IV.3. Caracterización geoquímica

A continuación será mostrada la interpretación de los parámetros fisicoquímicos medidos en campo, así como de las especies químicas determinadas utilizando como herramienta el programa STATISTICA 8, con el cual se obtuvieron cajas gráficas a los fines de obtener la mediana, los valores atípicos y los extremos. De la misma manera, se presenta la distribución espacial de cada uno de los parámetros con el fin de visualizar su variabilidad utilizando como herramienta el programa QGIS 2.16.

IV.3.1. pH

En la figura 19 se muestra la caja gráfica obtenida para el pH medido en las aguas estudiadas en la zona de estudio, nótese que el valor de la mediana es de 7,1 unidades y un intervalo de valores mínimos y máximos entre 6,84-7,19.

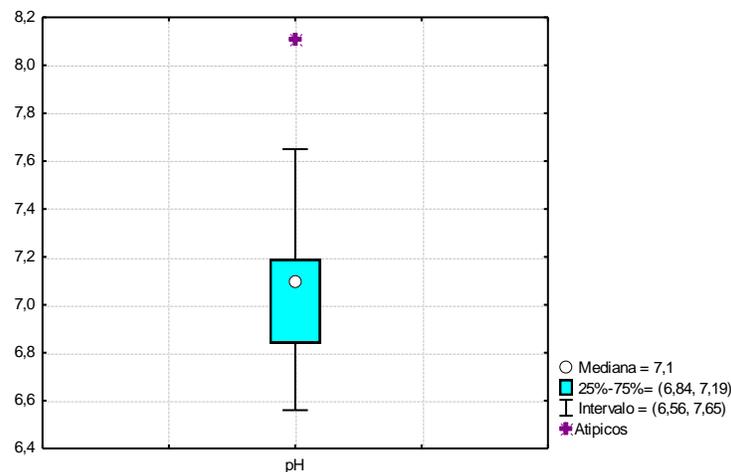


Figura 19. Caja gráfica obtenida para el pH

Yanes (1997) clasifica a las aguas en función de su valor de pH en: ligeramente ácidas (6,6-7,1), ligeramente alcalinas (7,1-7,6), alcalinas (7,6-8,2) y muy alcalinas (8,9-10,9)

[38]. En la figura 20 se puede observar la distribución espacial para el pH, la mayoría de las muestras son aguas ligeramente acidas, excepto la muestra MASP-12 que presenta un valor de 8,11 unidades de pH clasificándola como agua alcalina.

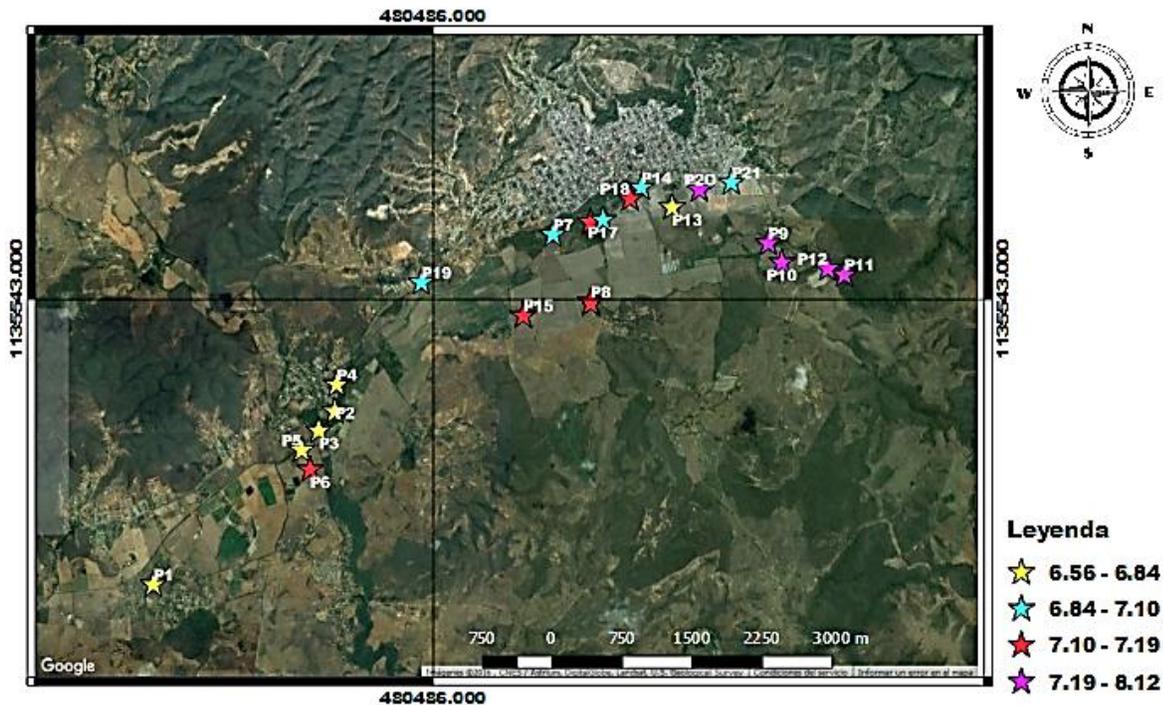
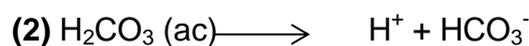
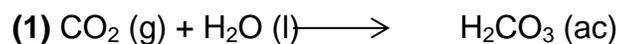


Figura 20. Distribución espacial para pH

Este valor anómalo corresponde a la muestra de agua superficial, la cual podría estar drenando a la litología calcárea presente en el área de estudio.

Por su parte, el CO₂ atmosférico es uno de los factores que controlan la acidez de las aguas subterráneas, cuyo proceso es descrito a través de las reacciones 1, 2 y 3 mostradas a continuación:





Tomando en cuenta las reacciones mostradas, las aguas subterráneas poseen un pH ácido, donde la especie dominante es el HCO_3^- (ac), y el H_3O^+ juega un papel fundamental en disolución de silicatos y aluminosilicatos, aportando a las aguas subterráneas especies iónicas como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ .

IV.3.2. Conductividad y solidos disueltos totales (SDT)

En la figura 21 se presenta la caja gráfica obtenida para la conductividad medida en la zona de estudio, presentando valores que están en el intervalo de 456 y 2223 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y una mediana de 763 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Sin embargo, 2 muestras se alejan de la distribución, correspondientes a la MASP-1 y MASP-5 con valores de 3900 y 2802 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente.

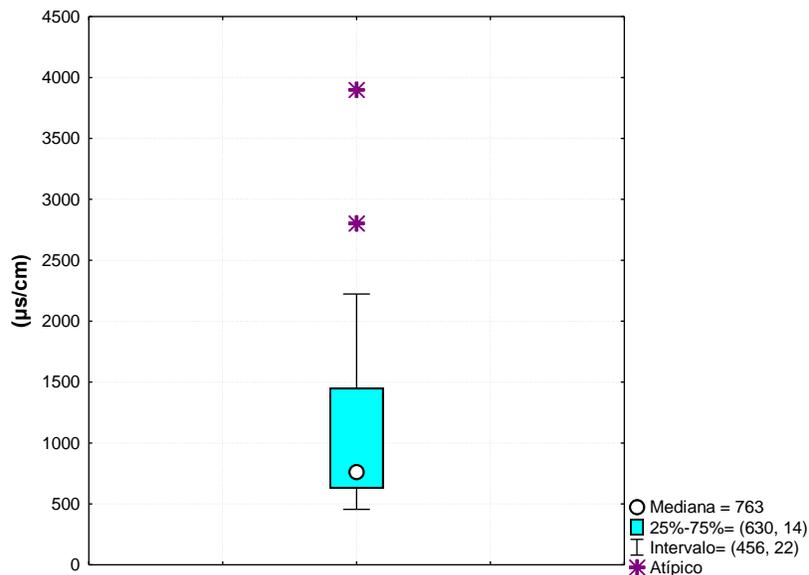


Figura 21. Caja gráfica obtenida para la conductividad

Por otra parte, la caja gráfica mostrada en la figura 22 correspondiente a los sólidos disueltos totales (SDT), tiene una mediana de 343 mg/L, además un valor mínimo y máximo comprendido entre 209 y 92 mg/L respectivamente. Asimismo, es observado un valor atípico correspondiente a la muestra MASP-5 con un valor de 1432 mg/L y un valor extremo que corresponde a la muestra MASP-1 con un valor de 1803 mg/L. Estas dos muestras presentan valores de sólidos disueltos totales mayores a 1000 mg/L lo que permite clasificarlas como aguas salobres ^[14]. Es de hacer notar que tanto para la conductividad como para los SDT, existe correspondencia en lo referente a los valores anómalos.

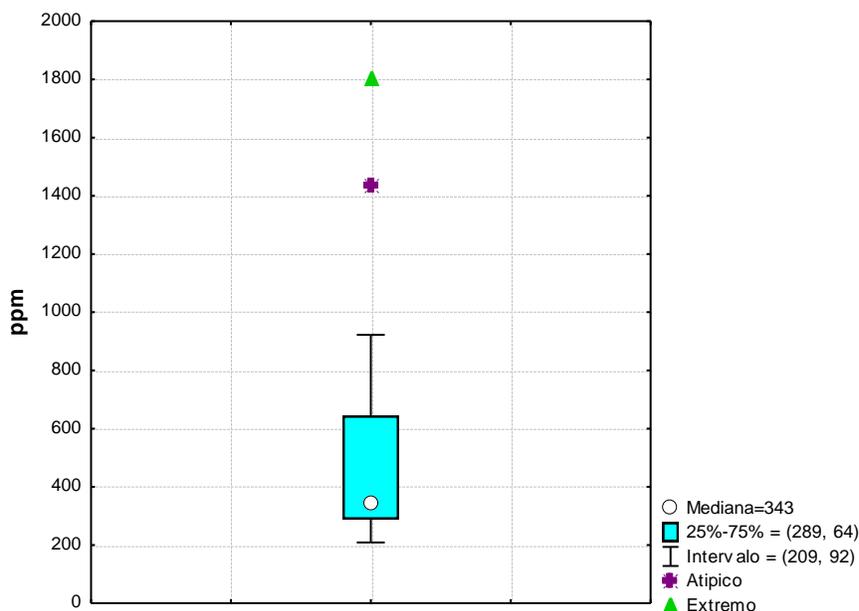


Figura 22. Caja gráfica obtenida para los sólidos disueltos totales

En este sentido, los valores de conductividad son consecuencia de la concentración de sales que se encuentran en solución, es por esto que se puede entonces relacionar la conductividad con la concentración de sólidos disueltos totales (SDT). Nótese en los mapas de distribución espacial (figura 23 y 24) que tanto los valores de conductividad como los de sólidos disueltos totales van aumentando progresivamente desde la

población de Duaca arrojando los menores valores de conductividad, hasta El Eneal y Perarapa donde los valores se incrementan. El incremento de estos valores hacia la zona del Eneal, podría indicar que existe un proceso de evolución en dirección Noreste hacia el Suroeste, donde las aguas se van enriqueciendo en solutos a medida que esta avanza en la dirección citada, como consecuencia del mayor tiempo de contacto con la formación geológica (Formación Mamey) que constituye a la unidad acuífera.

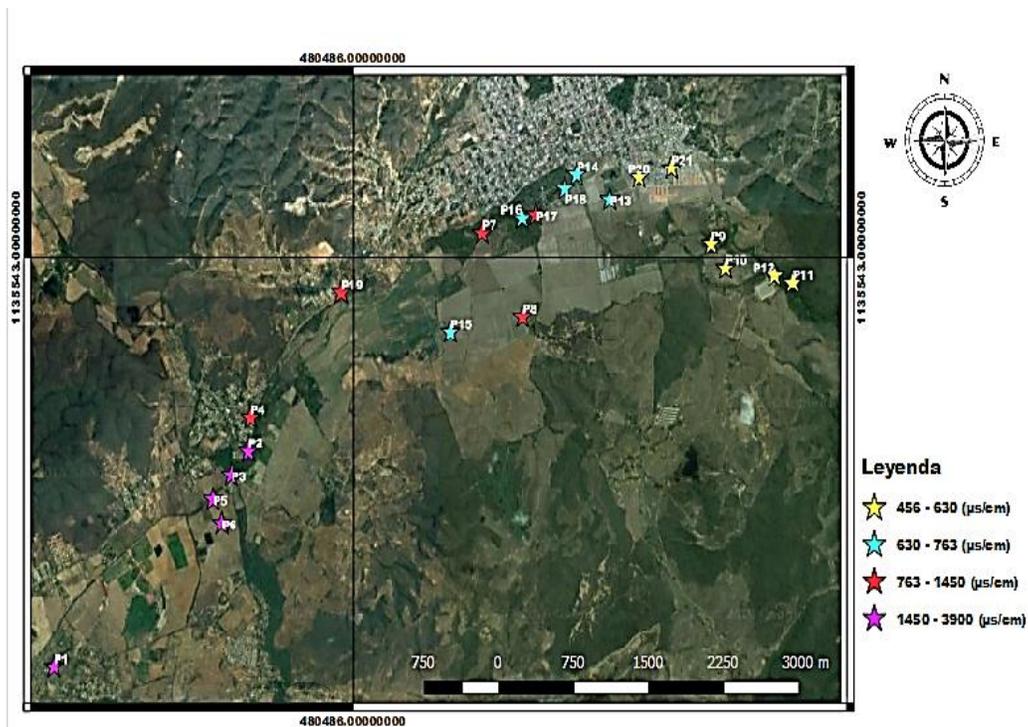


Figura 23. Distribución espacial para conductividad

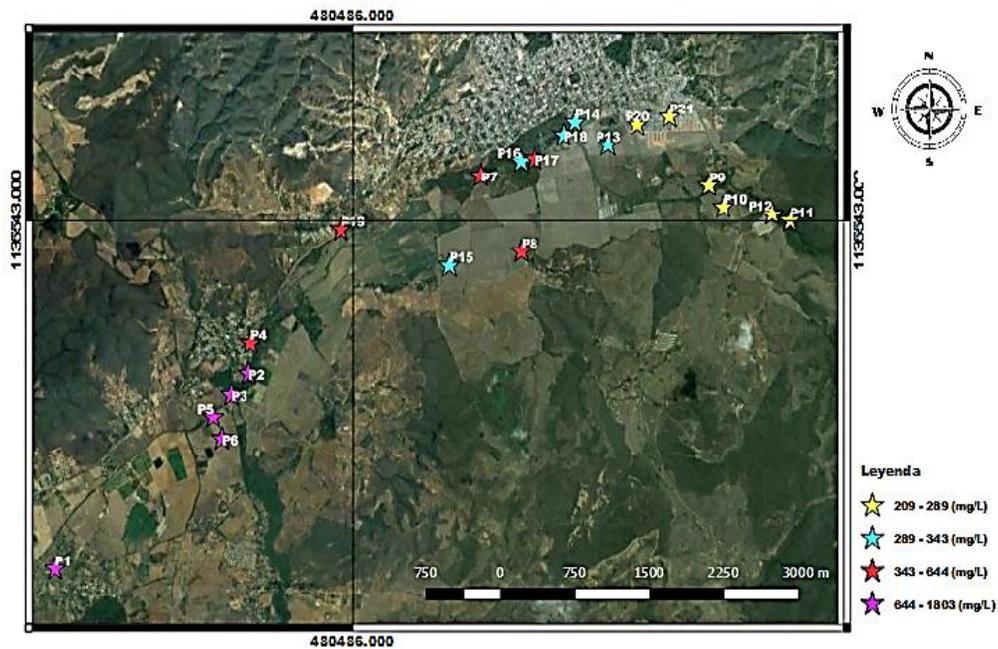


Figura 24. Distribución espacial para solidos disueltos totales (SDT)

IV.3.4. Variación de la concentración de sílice disuelta (SiO_2)

En atención al análisis estadístico realizado a partir de la caja gráfica correspondiente a la sílice disuelta (SiO_2) (figura 25) se pudo observar que el valor de la mediana para este parámetro es de 5,57 mg/L, con un valor mínimo de 4,08 y un máximo de 7,23, sin presentar valores anómalos. Hem (1985) reporta valores que están entre 1 mg/L y 30 mg/L; por lo tanto, los resultados obtenidos en este estudio para la sílice disuelta (SiO_2) se encuentran dentro del intervalo reportado para las aguas subterráneas.

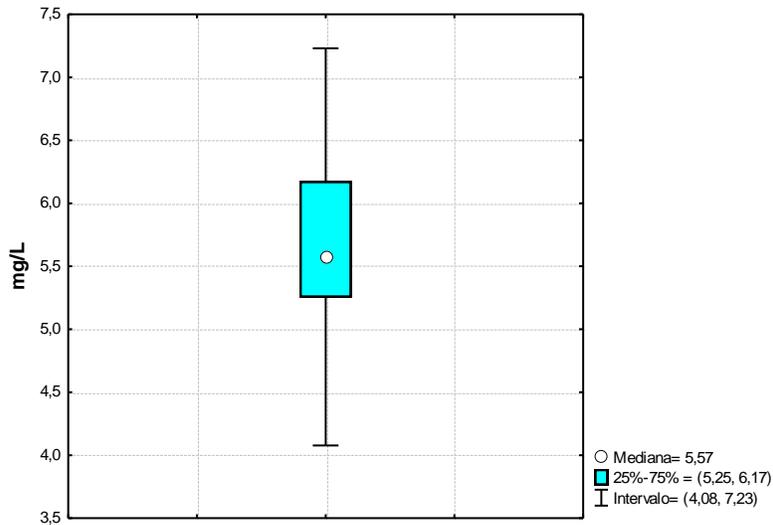


Figura 25. Caja gráfica obtenida para sílice disuelta (SiO₂)

En la figura 26 se puede observar la distribución espacial para sílice disuelta (SiO₂), los valores más altos de concentración se encuentran hacia el suroeste de la zona de estudio, mientras que los de más baja concentración hacia el Noreste. Por otra parte, Custodio y Llamas (1976) atribuyen la presencia de SiO₂ a la hidrólisis de los silicatos y aluminio silicatos. En este sentido, es importante señalar que las aguas subterráneas de la zona de estudio están en contacto con minerales como el cuarzo presente en la Formación Mamey. Asimismo, la tendencia mostrada también refleja el proceso de evolución geoquímica del agua en su flujo en dirección general Suroeste, con el aumento paulatino en su concentración a medida que el agua evoluciona.

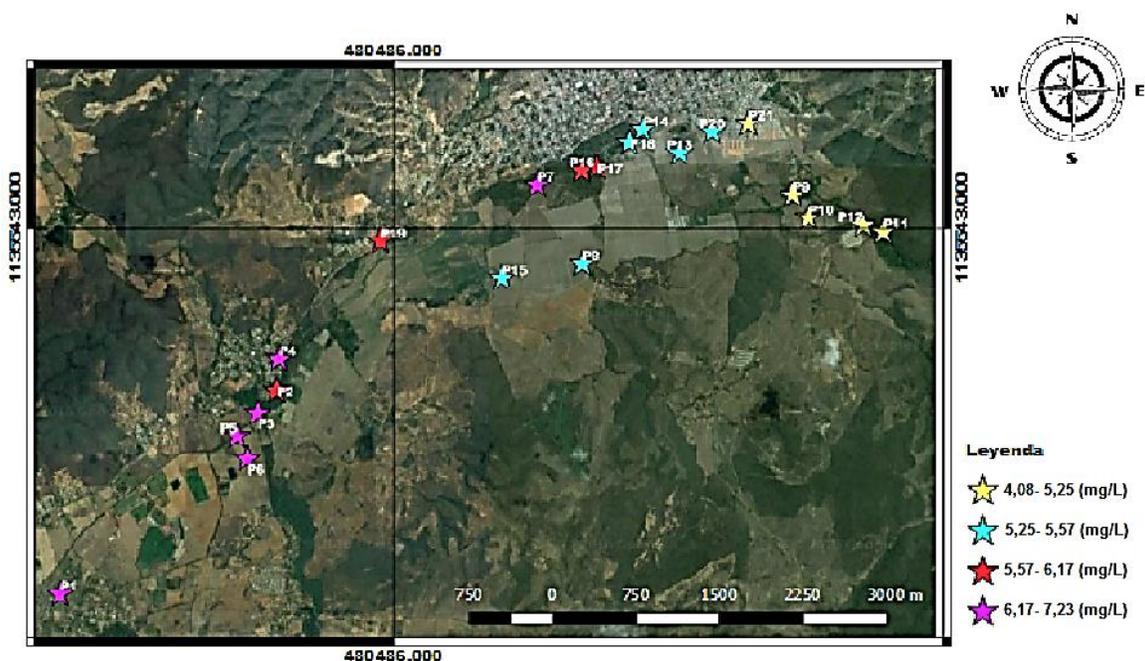


Figura 26. Distribución espacial para sílice disuelta

IV.3.4. Variación de la concentración de los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+

Al comparar la variación de las concentraciones para los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , determinados en este estudio, se observa una marcada abundancia de Ca^{2+} con respecto a los demás. A continuación se muestran las cajas gráficas obtenidas para cada uno de estos cationes:

Sodio (Na^+)

La caja gráfica obtenida para Na^+ (figura 27), presenta una mediana de 12,7 mg/L y un intervalo de concentración que esta entre 4,8 y 119 mg/L, del mismo modo se observa un valor anómalo de 175 mg/L correspondiente a la muestra MASP-1.

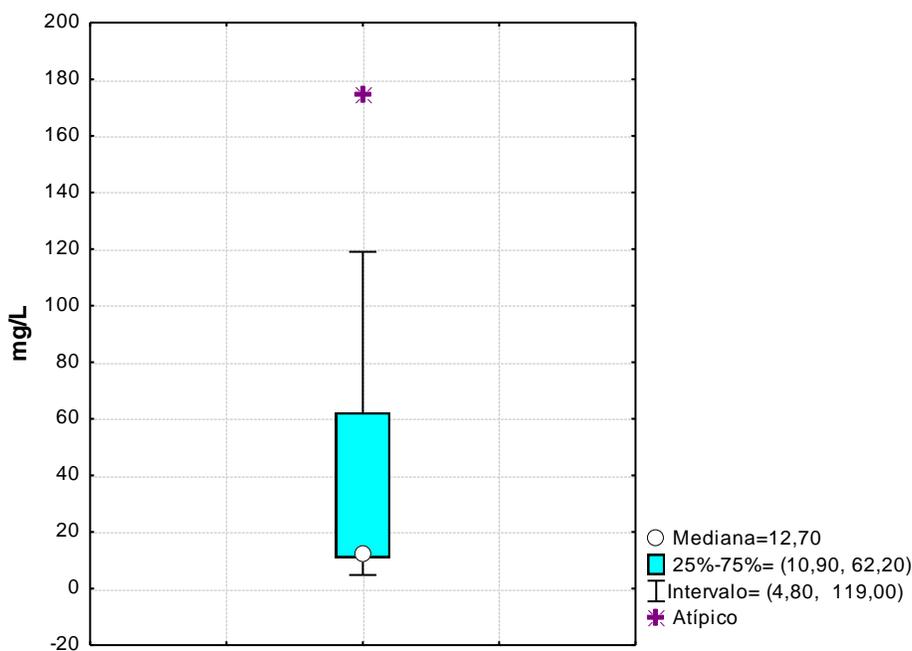


Figura 27. Caja gráfica obtenida para el Sodio

Desde el punto de vista espacial (figura 28), se observa que la mayor concentración de Na^+ se encuentra hacia las regiones de Perarapa y El Eneal; es decir, existe un aumento en los valores de concentración de esta especie química desde el Noreste hacia el Suroeste como consecuencia del proceso de evolución geoquímica. En El Eneal desemboca la Quebrada Agua Salada la cual podría estar contribuyendo al aporte de este catión en la región bajo estudio. Por otra parte, las concentraciones de Na^+ obtenidas pueden estar asociadas a la interacción del agua con los sedimentos Cuaternarios que conforman el relleno del aluvión, así mismo procesos como el intercambio iónico y factores como la actividad industrial y agrícola pueden ser fuentes de aporte de Na^+ a las aguas subterráneas de la región.

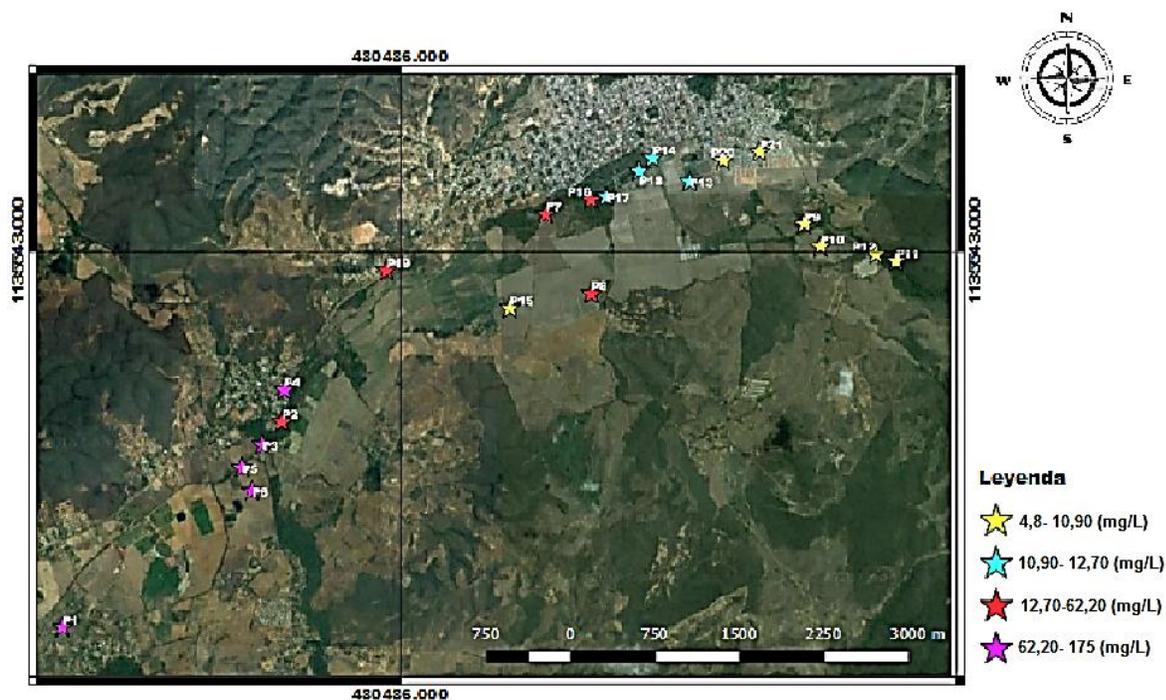


Figura 28. Distribución espacial para el sodio

Potasio (K⁺)

Por su parte, la caja gráfica obtenida para el K⁺ (figura 29), arrojó una mediana de 1,06 mg/L, un valor mínimo de 0,73 y un valor máximo de 2,22 mg/L; además se puede observar un valor anómalo de 2,64 mg/L que corresponde a la muestra MASP-1.

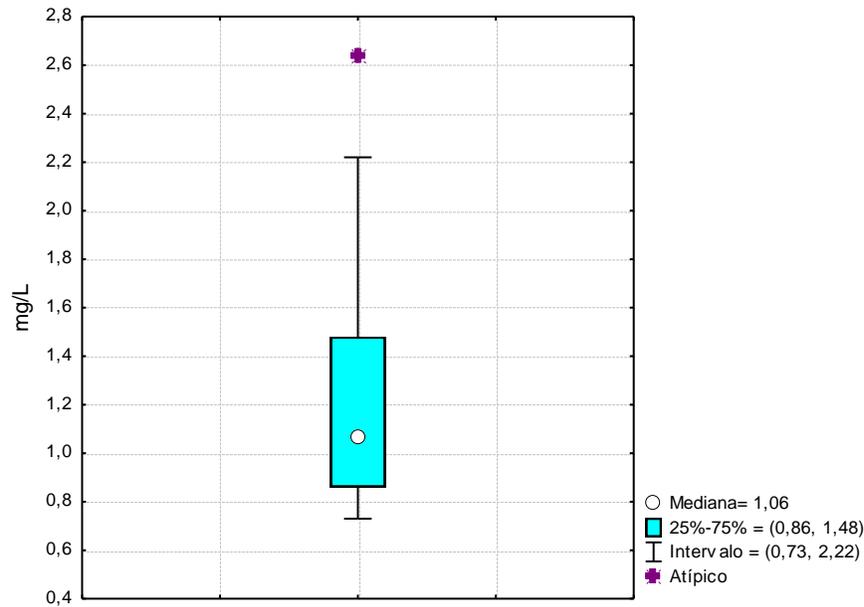


Figura 29. Caja gráfica obtenida para potasio

El mapa de la distribución espacial construida para el K^+ (figura 30) muestra que sus valores de concentración tienen una variación importante entre sectores; es decir, no presentan una tendencia específica, lo que puede estar asociado al uso de fertilizantes durante las actividades agrícolas, propias de la zona. Además, se puede observar que las concentraciones obtenidas para esta especie son más bajas que las determinadas para el Na^+ , esto se debe a que es una especie química mineral que presenta mayor estabilidad y una gran tendencia a ser reincorporado en los productos sólidos de meteorización, vale señalar a las arcillas. ⁽³⁹⁾

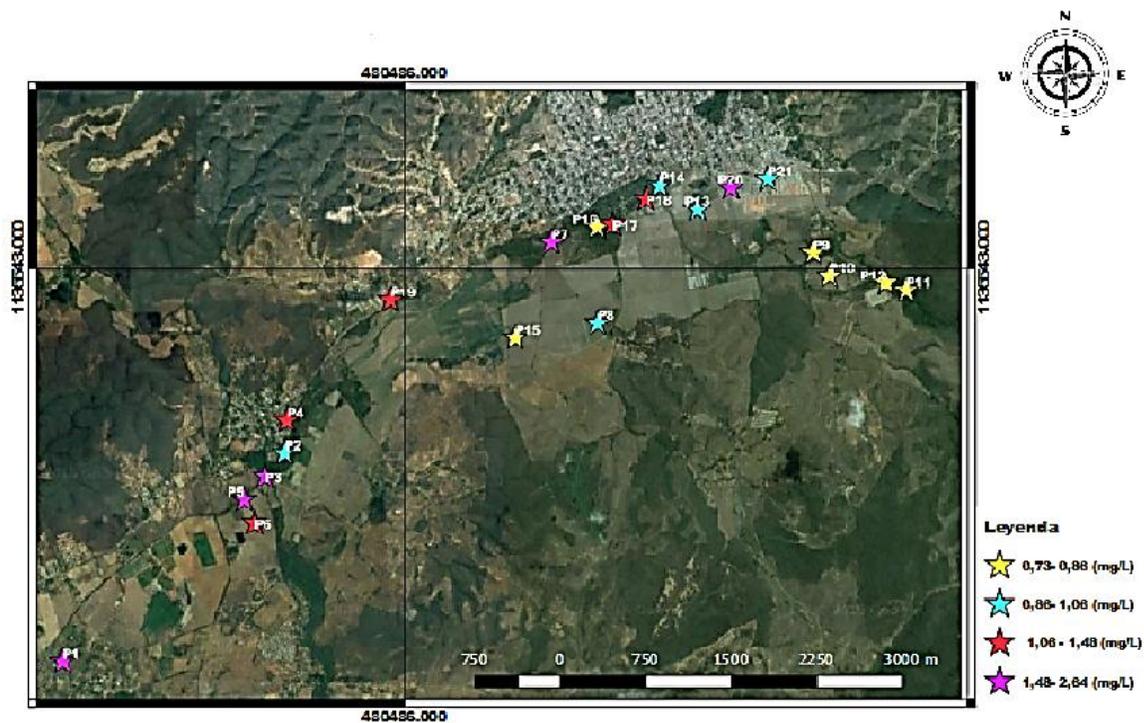


Figura 30. Distribución espacial para potasio

Calcio (Ca^{2+})

El Ca^{2+} por su parte, es la especie catiónica que presentó los mayores valores de concentración en las muestras de agua estudiadas. La caja gráfica elaborada para esta especie química arrojó una mediana de 97,20 mg/L, un valor mínimo de 50,62 y un valor máximo de 282,50 mg/L, además de un valor anómalo de 340 mg/L y un valor extremo de 507 mg/L correspondientes a la muestras MASP-5 y MASP-1, respectivamente.

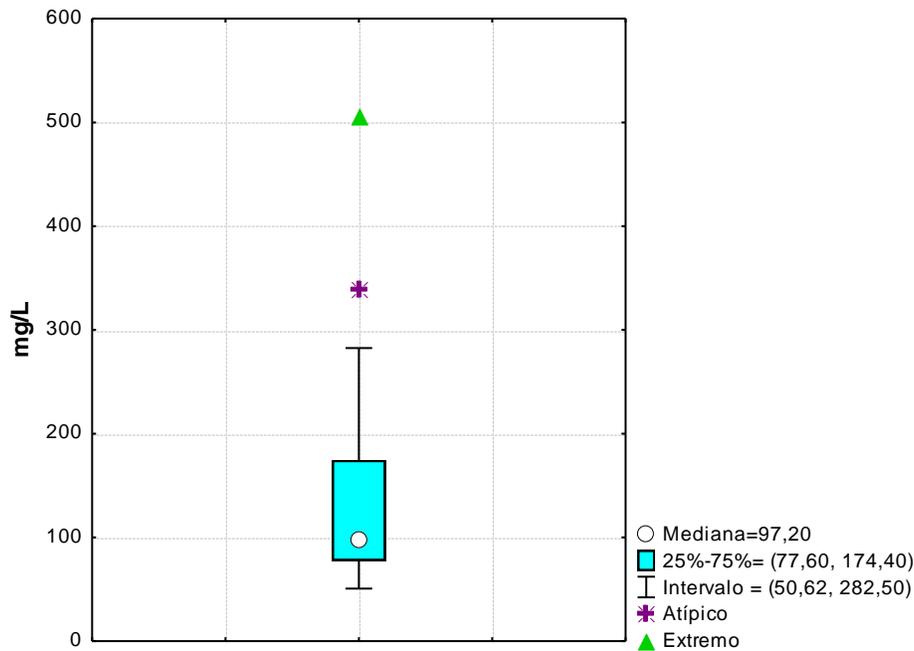


Figura 31. Caja gráfica obtenida para el calcio

En este orden de ideas, el proceso de disolución de la calcita presente en las rocas metamórficas de la zona de estudio, tales como: esquistos calcáreos, pertenecientes a la Formación Mamey, permite explicar el predominio del calcio en las muestras analizadas, así como también la presencia de aguas del tipo $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$.

Los valores para esta especie en aguas subterráneas reportados en la literatura están entre 10 y 250 mg/L para aguas dulces (Porrás *et al.*, 1985). En este sentido, la mayoría de las muestras estudiadas tienen valores que están en este intervalo. Sin embargo, como fue mencionado anteriormente existen muestras que tienen concentraciones más altas, que podrían estar asociadas a su infiltración a través de terrenos yesíferos, donde según la literatura la concentración de Ca^{2+} puede llegar a 600 mg/L; este al parecer es el caso de las muestras MASP-1, MASP-3 Y MASP-5. Los suelos con cantidades significativas de yeso, son comunes en zonas áridas; es decir, zonas como el Municipio Crespo en donde el clima es seco o carente de humedad.

Nótese que espacialmente (figura 32) el comportamiento de las muestras es similar para todos los cationes, donde las muestras localizadas hacia la región de El Eneal son las que presentan una mayor concentración, lo que apunta a señalar que hacia este sector están presentes unidades litológicas susceptibles a la alteración o se corresponde con el proceso típico de evolución geoquímica, en el cual a medida que el agua avanza en el subsuelo, ocurre una mayor disolución durante el proceso de interacción agua-medio poroso, como consecuencia del mayor tiempo de contacto.

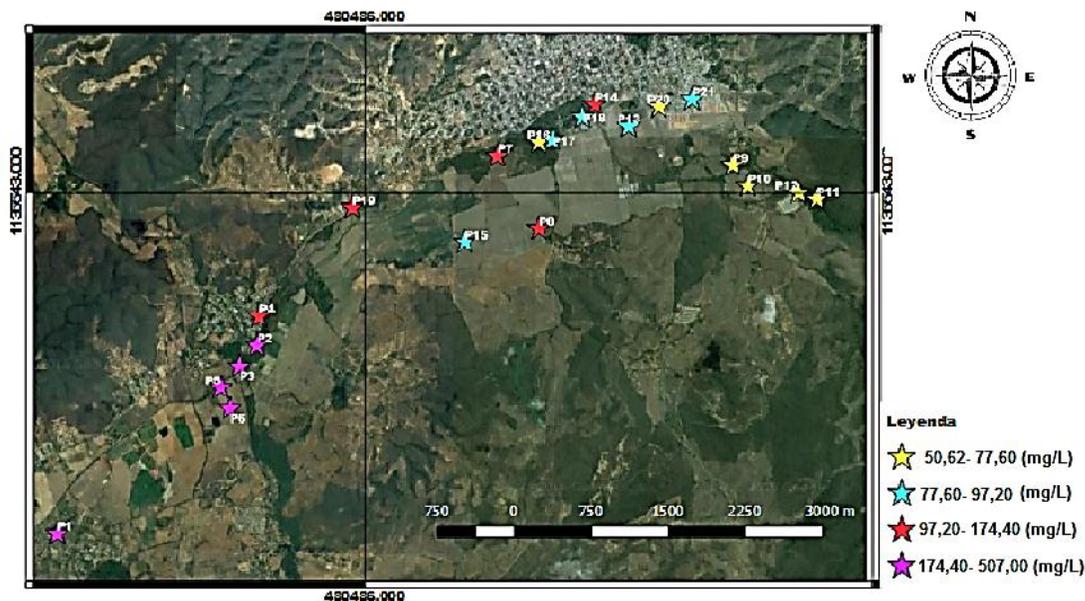


Figura 32. Distribución espacial para el calcio

Magnesio (Mg^{2+})

Por su parte, el comportamiento estadístico del Mg^{2+} evaluado a partir de su caja gráfica (figura 33) permitió obtener una mediana de 8,10 mg/L, un intervalo con valores comprendidos entre 5,80 y 23,40 mg/L, dos valores atípicos pertenecientes a las muestras MASP-1 Y MASP-3 con valores de 38,60 y 35,80 mg/L, respectivamente.

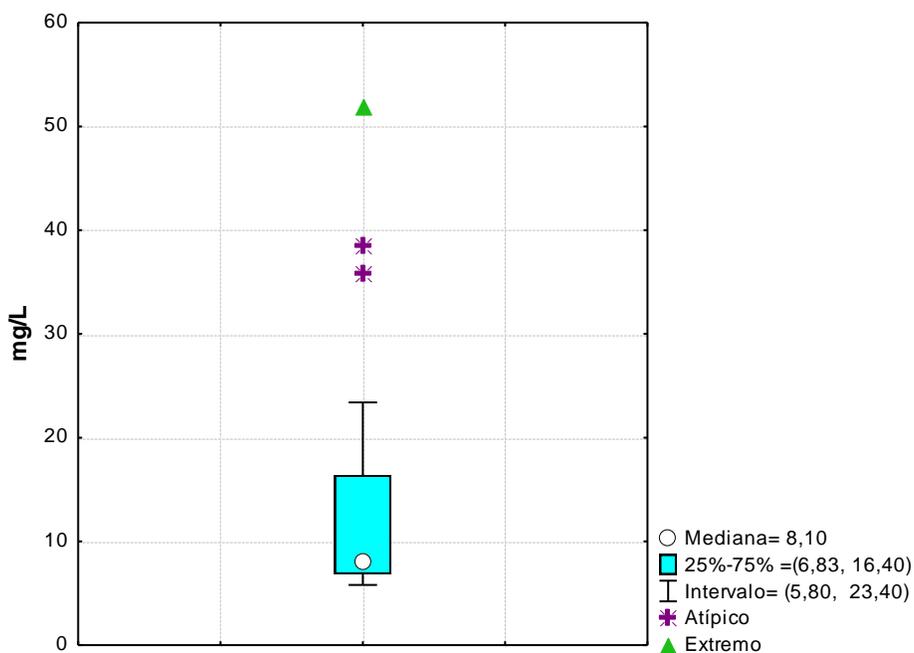


Figura 33. Caja gráfica obtenida para el magnesio

En este orden de ideas, la figura 34 muestra la distribución espacial correspondiente al Mg^{2+} . Obsérvese que esta especie química presenta un comportamiento similar al Ca^{2+} , donde las mayores concentraciones están presentes en la región de El Eneal; mientras que, las concentraciones más bajas están hacia la región de Duaca. No obstante, el Ca^{2+} es más abundante en las aguas subterráneas que el Mg^{2+} debido a que los minerales con contenido de Mg^{2+} se disuelven más lentamente en comparación con los que contienen Ca^{2+} ; (Custodio y Llamas, 1976) además en la zona de estudio existe una mayor disponibilidad de minerales con contenido cálcico que magnésico.

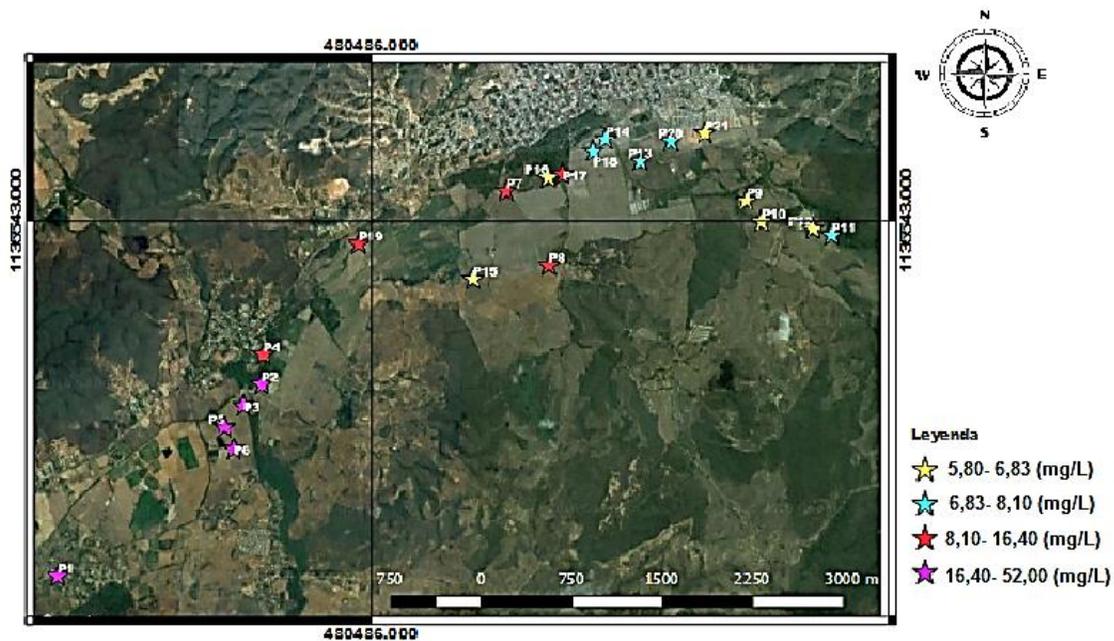


Figura 34. Distribución espacial para magnesio

Finalmente, es importante acotar que la variabilidad en las concentraciones de Mg^{2+} puede ser consecuencia de los procesos de ablandamiento natural, debido a fenómenos de intercambio iónico lo que podría explicar la diferencia entre los valores detectados.

IV.3.5. Variación de la concentración de los aniones HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^-

A continuación se presentan y discuten las cajas gráficas y los mapas de distribución espacial elaborados para las concentraciones de los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y HCO_3^- .

Cloruro (Cl^-)

El ión Cl^- presenta un valor en la mediana de 22,10 mg/L, con un intervalo de concentración que oscila entre 9,29 y 174 mg/L (figura 35); asimismo se observa un valor extremo asociado a la muestra MASP-1 de 484 mg/L. Nótese que la muestra

MASP-1, presenta un comportamiento similar que el obtenido en el análisis estadístico del Na^+ para esta misma muestra, apuntando hacia un origen común para ambas especies.

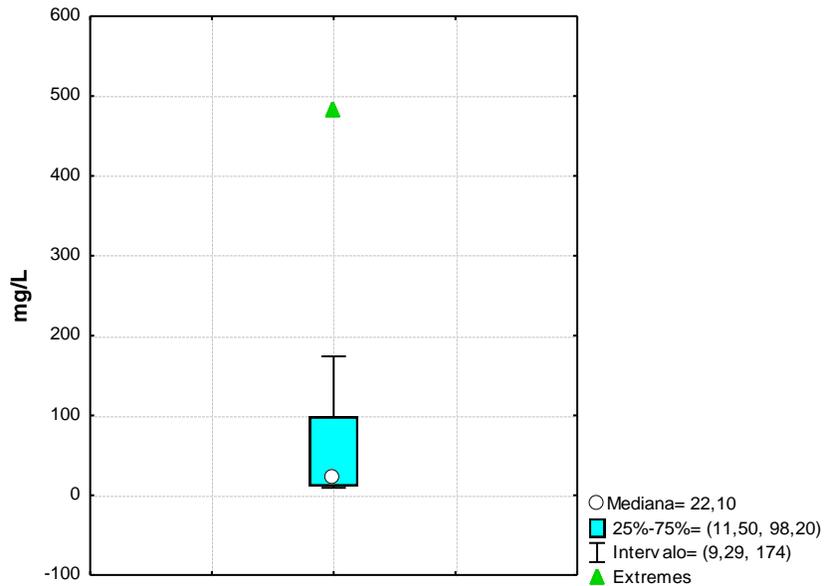


Figura 35. Caja gráfica obtenida para el cloruro

En la literatura se señala que el aporte principal del Cl^- está frecuentemente asociado al lavado de terrenos marinos, aguas connatas y fósiles, a su vez el agua de lluvia también puede ser fuente de aporte de este anión. Sin embargo, en este estudio se infiere que el aporte de este ion proviene de otras fuentes aparte del atmosférico, ya que dicho aporte es en promedio de 0,3 a 3 mg/L y las muestras bajo estudio poseen valores de concentración superiores al intervalo antes señalado.^[8]

Vale destacar la existencia de otros procesos que podrían estar influyendo en el aporte de Cl^- asociados con las actividades antrópicas tales como: los vertidos urbanos y el agua de riego. Es bueno destacar que en zonas donde la práctica de regadío es una actividad importante como es el caso de la zona de estudio, el aporte de sales solubles

por los abonos es de 1,5 a 2 g de Cl^- / m^2 /año, lo que conlleva a un aumento en la concentración de este ión en las aguas subterráneas.

La conjunción de los eventos antes mencionados permite explicar las concentraciones elevadas de Cl^- . En la figura 36 se muestra la distribución espacial del ion Cl^- en la zona de estudio. Nótese que sus valores aumentan en dirección Suroeste, es decir, hacia la región de El Eneal y Perarapa.

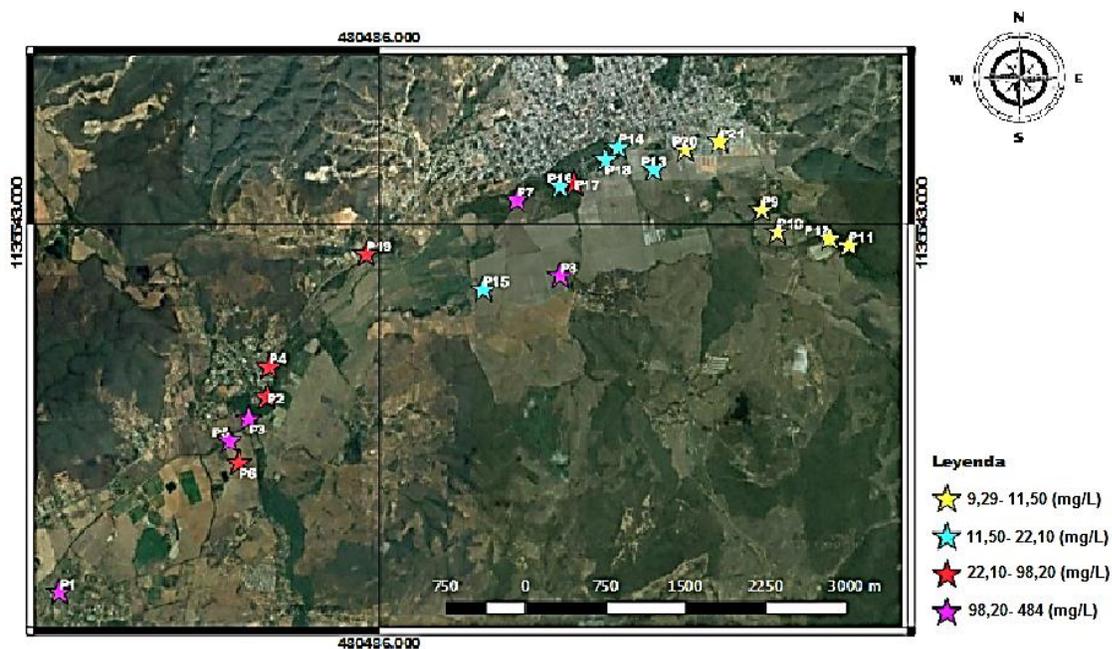


Figura 36. Distribución espacial para cloruro

Nitrato (NO_3^-)

La caja gráfica elaborada para el NO_3^- (figura 37) permitió determinar que el valor mínimo es de 1,47 mg/L y máximo de 29 mg/L, con una mediana de 15,40 mg/L; asimismo, se detectó la presencia de dos valores anómalos que corresponden a las muestras MASP-1 (34,70 mg/L) Y MASP-8 (32,90 mg/L).

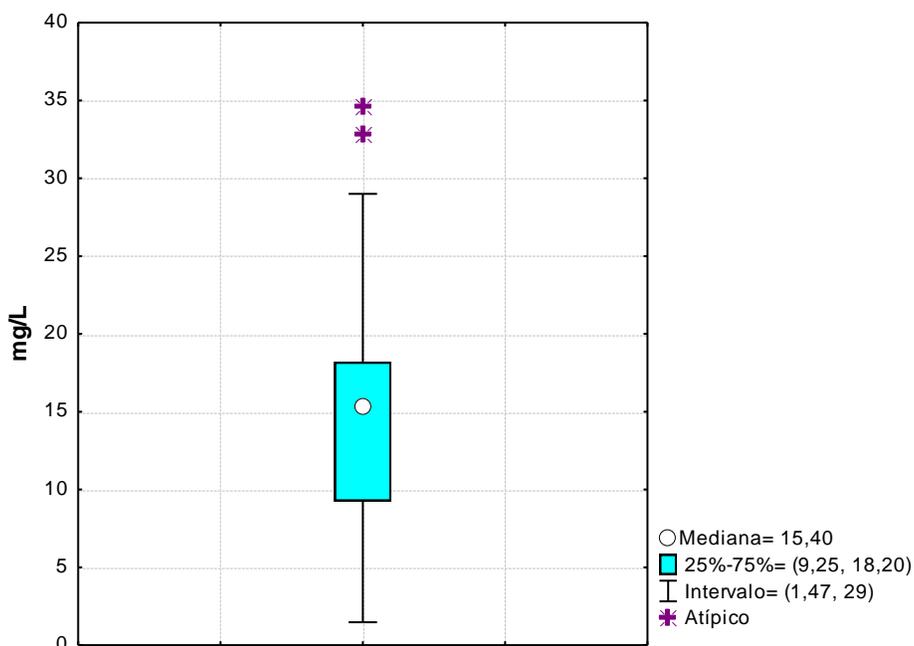


Figura 37. Caja gráfica obtenida para nitrato

El origen natural del NO_3^- en las aguas, está asociado al decaimiento de las plantas superiores y a las actividades bacterianas, entre otros. No obstante, importantes valores pueden provenir en gran parte de componentes químicos usados en las actividades agrícolas o industriales ^[14]. Es por ello, que la presencia de este anión en las aguas subterráneas estudiadas puede ser aportado a través de contaminación por el uso de abonos nitrogenados o desechos orgánicos animales, este podría ser el caso de las aguas subterráneas objeto de este trabajo de investigación, ya que en este Municipio existen sectores donde se practica la agricultura, como es el caso de la zona donde fue captada la muestra MASP-8, correspondiente al pozo ubicado en la Finca Don Aurelio, donde realizan la siembra de tomates y otras hortalizas en diferentes épocas del año. Por otra parte, también podría estar asociado a la lixiviación de aguas servidas que luego se infiltran hacia el subsuelo alcanzando los acuíferos.

La figura 38, muestra la distribución espacial la concentración de NO_3^- en las muestras de aguas subterráneas captadas. Obsérvese que existe una alta variabilidad en los valores de concentración para toda el área, los de mayor concentración espacialmente ubicados al suroeste de Duaca. Es importante mencionar que el 61,91 % de las muestras presentó concentraciones por encima de 10 mg/L límite máximo recomendado por el Decreto 883 (Gaceta Oficial 5021, 1995). En este sentido puede señalarse que existe un fuerte impacto de las actividades agrícolas y domésticas sobre las aguas subterráneas, en prácticamente toda el área de estudio.

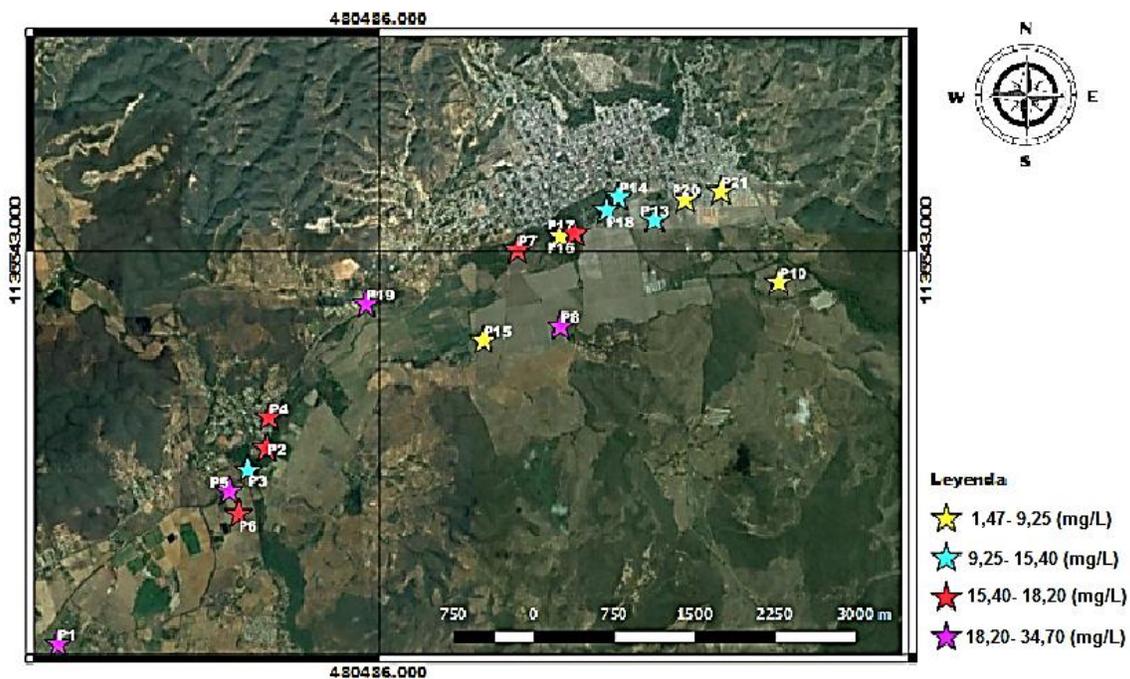


Figura 38. Distribución espacial para nitrato

Sulfato (SO_4^{-2})

En el mismo orden de ideas, la caja gráfica construida para el ion SO_4^{2-} (figura 39) determinado en las aguas muestreadas en la zona de estudio, permitió identificar una mediana 68,80 mg/L, valores mínimo y máximo de 53,70 y 350 mg/L, respectivamente. Además permitió detectar un valor anómalo correspondiente a la muestra MASP-3 (625

mg/L), así como también, dos valores extremos que corresponden a las muestras MASP-1 (851 mg/L) y MASP-5 (805 mg/L).

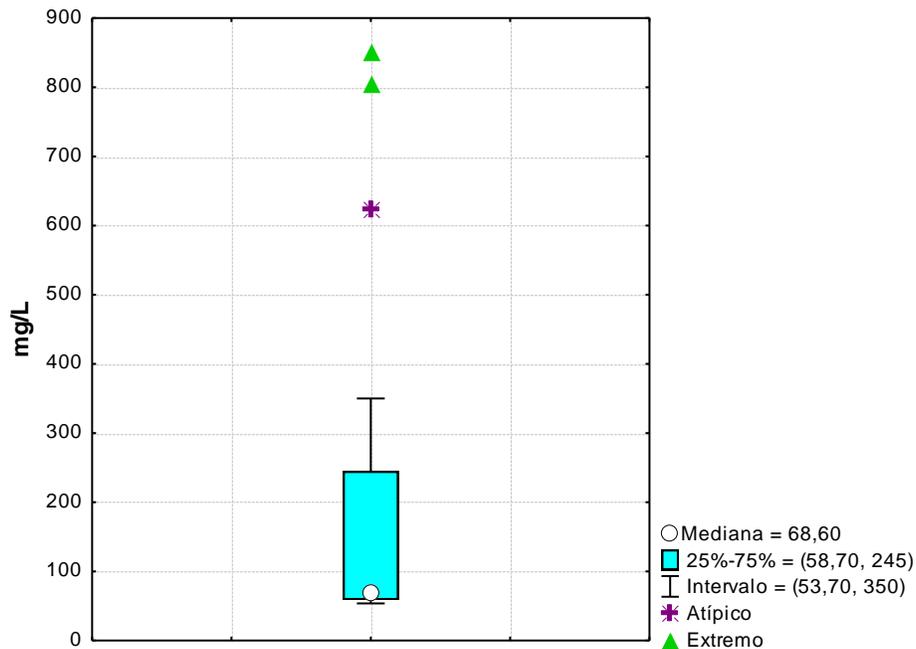


Figura 39. Caja gráfica obtenida para sulfato

De acuerdo a la distribución espacial mostrada en la figura 40, el SO_4^{2-} al igual que los demás iones presenta la misma tendencia; es decir, las mayores concentraciones están ubicadas hacia El Eneal y Perarapa. La fuente principal de este ion, es la disolución de sales como la anhidrita y el yeso (Custodio y Llamas 1976); otra fuente menor puede ser la oxidación de sulfuros como la pirita que aunque no están reportados para la zona de estudio, si se ha sido detectado en áreas cercanas en las Formaciones Nirgua y Aroa. Asimismo, el uso de los fertilizantes en esta zona agrícola, puede conllevar a un aumento en la concentración de SO_4^{2-} en las aguas subterráneas.

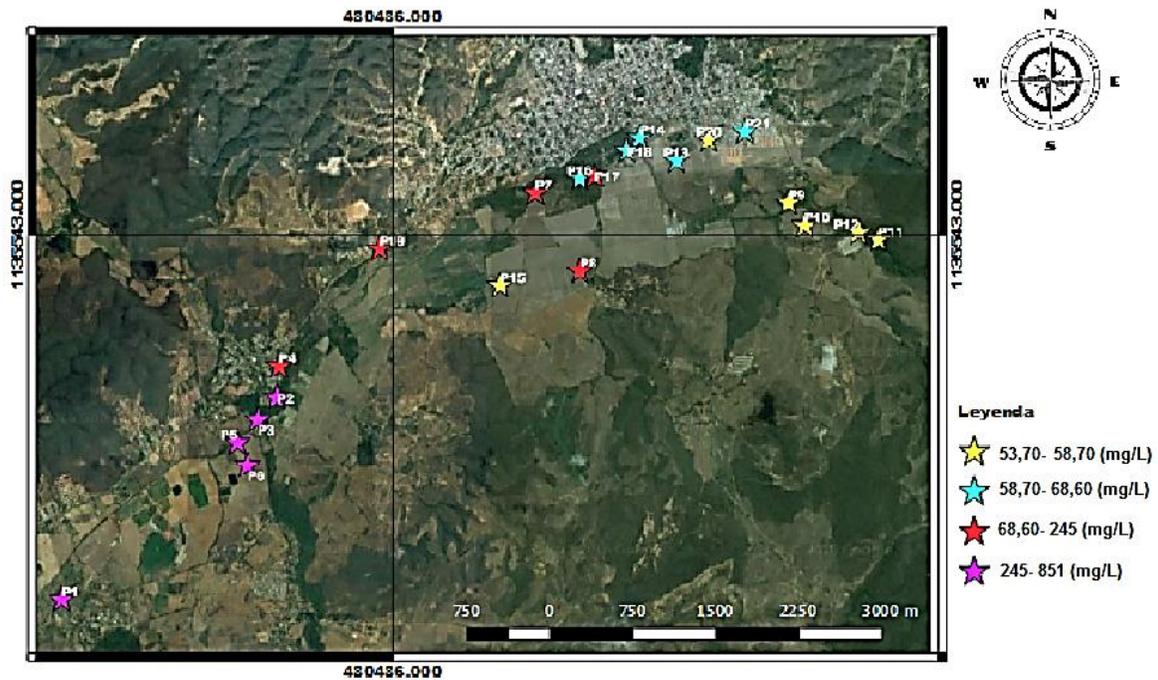


Figura 40. Distribución espacial para sulfato

Bicarbonato (HCO_3^-)

El ion bicarbonato es el anión más abundante en las aguas estudiadas, su caja gráfica arroja una mediana de 335,04 mg/L y un intervalo de concentración comprendido entre 190 y 429 mg/L sin presentar valores anómalos (figura 41).

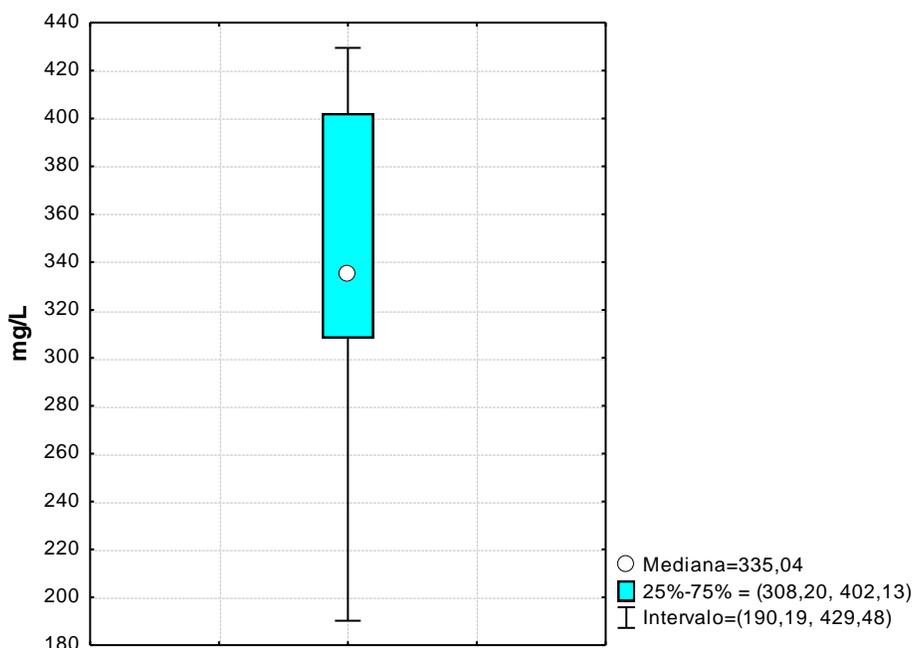


Figura 41. Caja gráfica obtenida para bicarbonato

Como fue mencionado anteriormente, el HCO_3^- presente en las aguas subterráneas estudiadas proviene de la disolución de las rocas carbonáticas y probablemente del equilibrio del agua con el CO_2 atmosférico, generando con ello un equilibrio entre estas especies cuya concentración de este anión en las aguas subterráneas varía entre 50 y 400 mg/L, pudiendo extenderse dependiendo del proceso asociado hasta 800 mg/L ^[38]. En el apartado IV.3.1 se indicó que la mayoría de las muestras en la zona de estudio son ligeramente ácidas, lo que efectivamente confirma el favorecimiento de la presencia de HCO_3^- en dichas aguas, esto se debe a que el pH de las aguas naturales disminuye con el aumento de la cantidad de gas carbónico disuelto mezclado con el agua.

De acuerdo a la figura 42, cual muestra la distribución espacial para bicarbonato, puede observarse una distribución similar a la mostrada por el pH, por lo que podría inferirse que esta especie es el principal controlador de este parámetro en la zona de estudio.

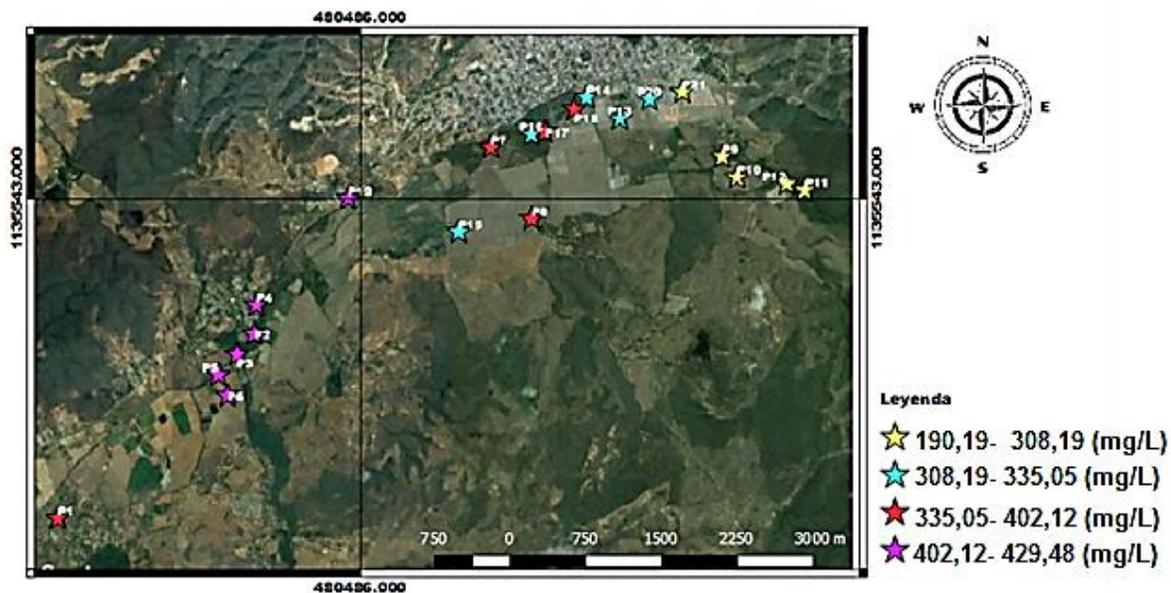


Figura 42. Distribución espacial para bicarbonato

IV.4. Relaciones interelementales

A continuación se presentan una serie de relaciones interelementales con el fin de inferir los probables procesos geoquímicos que pueden estar controlando la composición química de las aguas subterráneas de la región de Duaca, El Eneal y Perarapa.

La relación Na^+/Cl^- en mmol/L también conocida como relación de Sulin, presentada en la figura 48 muestra la existencia de una alta correlación descrita a través del $R^2= 0,907$ y una pendiente de $0,83 \pm 0,06$. Cuando la relación Na^+/Cl^- es menor a 1 las aguas son de tipo connatas; mientras que un valor superior a 1 indica que las aguas son del tipo meteóricas ^[12]. Sin embargo, Herrera (2001) señala que para aguas de origen marino este índice tiene un valor característico de $0,82$ ^[41].

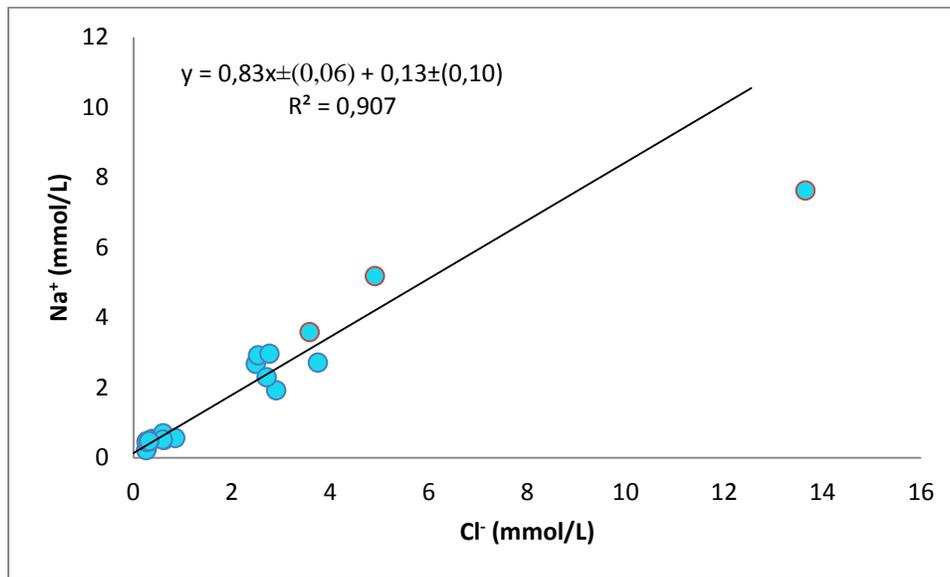


Figura 43. Relación Na⁺/Cl⁻

En la tabla 7 se pueden observar los valores correspondientes a la relación Na⁺/Cl⁻ para las 21 muestras captadas en la zona de estudio. En líneas generales, se obtuvieron valores cercanos a 0,82 establecido por Herrera (2001) como valor característico para el agua de mar. Por otra parte, un grupo de muestras presentaron un valor igual o muy cercano a la unidad, lo que sugiere la probable disolución de halita, formada mediante la precipitación de sales cíclicas durante los eventos de evaporación atmosférica y su posterior disolución y aporte al subsuelo a través de los eventos de precipitación atmosférica e infiltración.

Tabla 7. Valores obtenidos para la relación Na^+/Cl^- (mmol/L)

Muestra	Na^+/Cl^-	Tipo
MASP-1	0,557584233	Connatas
MASP-2	0,844952526	Connatas
MASP-3	0,998127208	Disolución de halita
MASP-4	1,067862222	Disolución de halita
MASP-5	1,054667372	Disolución de halita
MASP-6	1,150578524	Meteóricas
MASP-7	0,721201367	Connatas
MASP-8	0,658769144	Connatas
MASP-9	0,829267542	Connatas
MASP-10	0,796788984	Connatas
MASP-11	1,688911961	Meteóricas
MASP-12	1,641921766	Meteóricas
MASP-13	1,38219526	Meteóricas
MASP-14	0,802459946	Connatas
MASP-15	1,344727488	Meteóricas
MASP-16	1,140450558	Meteóricas
MASP-17	0,646366575	Connatas
MASP-18	0,835914798	Connatas
MASP-19	1,072322615	Disolución de halita
MASP-20	1,514332757	Meteóricas
MASP-21	1,42143113	Meteóricas

Por otra parte, una de las fuentes de principal aporte de bicarbonato es la disolución de minerales carbonáticos como la calcita, la cual es una de las fases minerales que se encuentra en la zona de estudio. En este sentido, con el fin de confirmar lo antes mencionado se procedió a graficar la relación molar de bicarbonato (HCO_3^-) expresada en mmol/L, frente a la conductividad mediada en campo.

En la figura 44 indica que una de las especies químicas que controla la conductividad es el HCO_3^- , pero ello ocurre hasta 1000 $\mu\text{s}/\text{cm}$, por encima de ese valor se observa un plató que apunta a señalar que el control es ejercido por otra especie iónica. Dicho proceso podría estar asociado a la facilidad con la que son solubilizados los minerales presentes en las rocas de la zona.

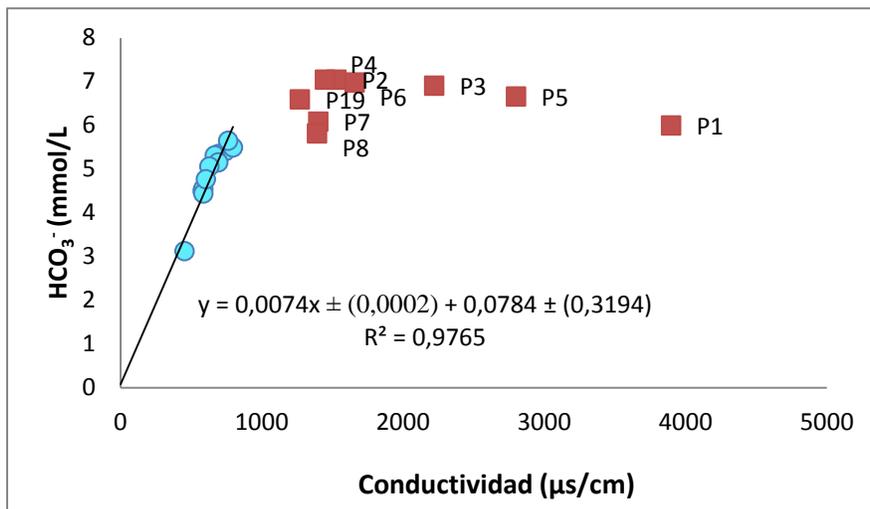


Figura 44. Relación entre la concentración de HCO_3^- y la conductividad de campo

Es importante destacar que las aguas cuyos valores son mayores a 1000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ están espacialmente ubicadas en el Suroeste de la zona de estudio con un aumento progresivo a medida que el agua evoluciona.

Por su parte, la Figura 45 muestra la relación entre Ca^{2+} y la conductividad medida en campo. Esta relación fue realizada atendiendo a los resultados arrojados por el diagrama de Piper generado, en el cual fue observada la predominancia de este catión.

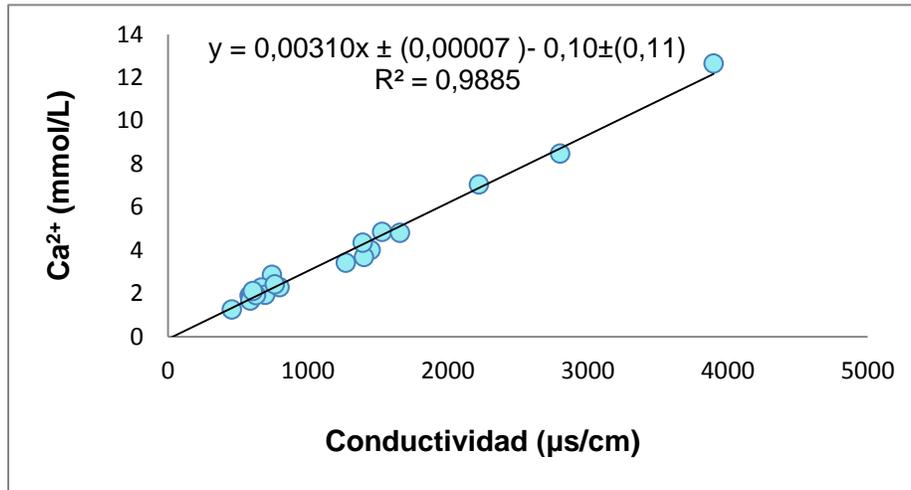


Figura 45. Relación entre la concentración de Ca^{2+} y la conductividad de campo

Se puede observar la existencia de poca dispersión, descrita a través del coeficiente de correlación $R^2 = 0,9885$, esto indica que la especie que mayormente contribuye con la conductividad en todas las muestras es el Ca^{2+} .

Del mismo modo, fue construida la relación de Ca^{2+} frente a SO_4^{2-} (figura 46); nótese que el coeficiente de correlación es cercano a la unidad ($R^2 = 0,9285$), lo cual indica que existe un aporte de las especies Ca^{2+} y SO_4^{2-} en común. Este aporte podría estar vinculado a la interacción del agua con fases mineralógicas como el yeso.

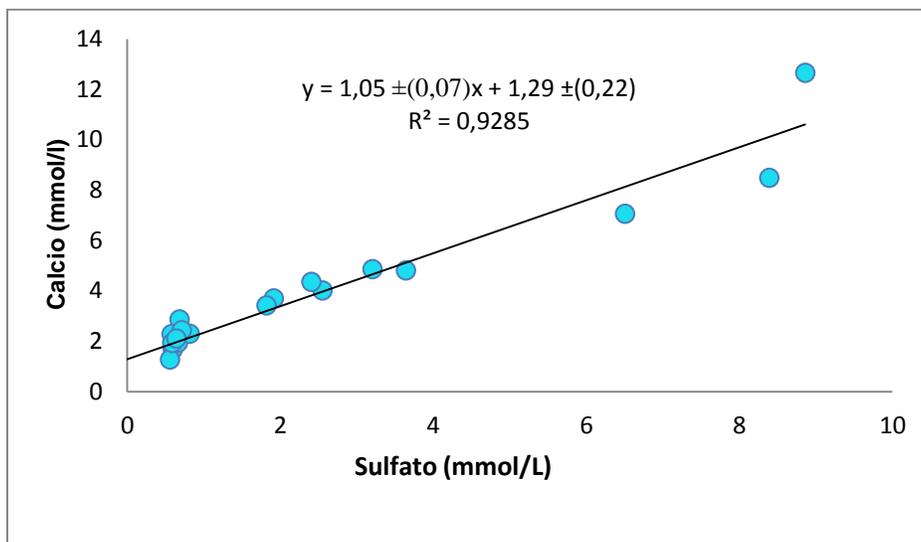


Figura 46. Relación molar entre calcio y sulfato

Por otro lado, Rajmohan y Elango (2004) proponen la relación molar de $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ en función de la conductividad. Estos autores señalan que las muestras de agua cuya composición se ubica en el campo donde el proceso que predomina es la meteorización de silicatos; donde la relación molar $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ es superior a 1, por su parte, el campo donde predomina el intercambio iónico, se debe a que la relación molar $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ es inferior a la unidad.

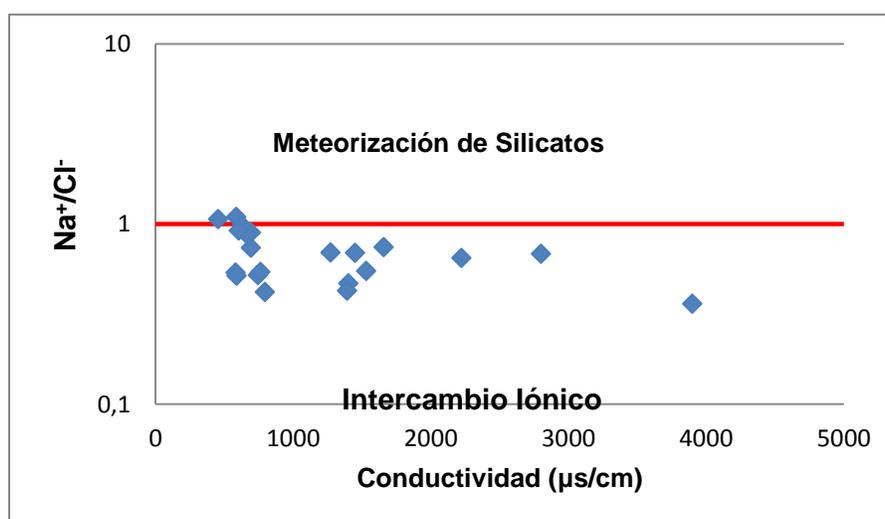


Figura 47. Relación entre el sodio y el cloruro con la conductividad

En la figura 47 se puede observar que en la mayoría de las muestras caen en el campo cuya composición química está controlada por el proceso de intercambio iónico, el cual representa la cantidad de Ca^{2+} y Mg^{2+} ganado o perdido, suministrado por la disolución de fases sólidas minerales como yeso y calcita, respecto a la cantidad de Na^+ y K^+ suministrado en principio por la disolución de sales cloruradas.

En el mismo orden de ideas, se construyó la relación que considera la suma de los cationes $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ en función de la sumatoria de los aniones $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ en meq/L, propuesta por Datta y Tyagi (1996). Un gráfico similar construido para las aguas de la zona de estudio (figura 47) permite observar que los puntos de los pozos muestreados se ubican cercanos o sobre la línea 1:1, lo que permite señalar que estos iones son el resultado de la disolución de minerales como la calcita, dolomita y yeso, a través del proceso de interacción agua-medio poroso.^[42]

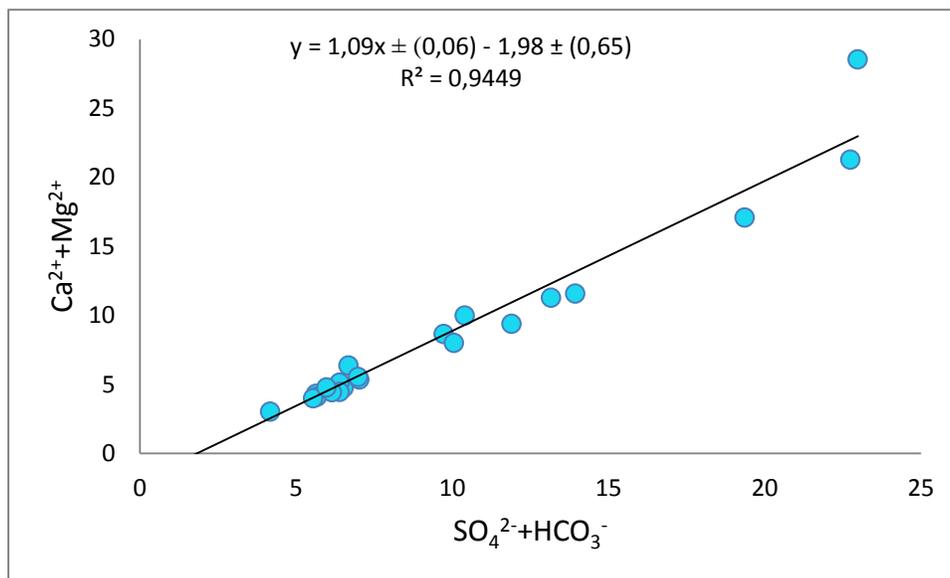


Figura 48. Relación entre el magnesio y calcio en función del sulfato y el bicarbonato

Finalmente, con el propósito de identificar algunos factores que pudiesen estar controlando la composición de las aguas subterráneas de la región de Duaca, El Eneal y Perarapa, se construyeron el diagrama de Gibbs, que constan de la proyección de los

SDT en función de la relación $\text{Na}^+ + \text{K}^+ / \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+}$ y de los SDT frente a $\text{Cl}^- / \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^-$ ⁽⁴¹⁾.

Dichos diagramas muestran tres zonas correspondientes a los procesos de evaporación-precipitación, interacción agua-roca y precipitación. En las figuras 49 y 50 se puede observar que las muestras están ubicadas en la zona central con una ligera tendencia hacia la zona de evaporación-precipitación, lo que permite indicar que entre los procesos controladores, se encuentran el proceso de interacción agua-roca, sin descartar la influencia del factor climático a las muestras MASP-1, MASP-3 y MASP-5 a través de la evaporación atmosférica.

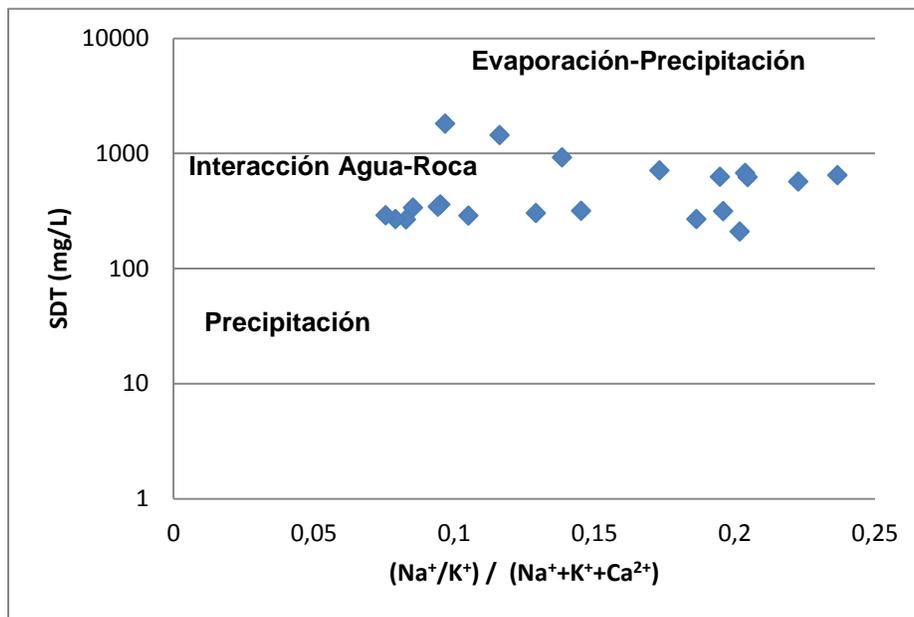


Figura 49. Diagrama de Gibbs: relación entre los sólidos disueltos totales y la relación iónica $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})$

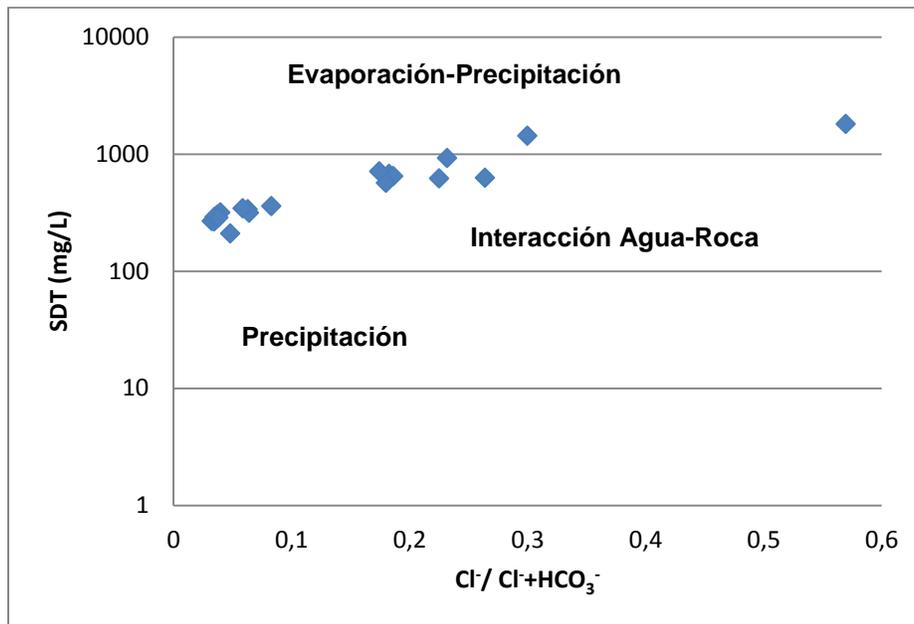


Figura 50. Diagrama de Gibbs: relación entre los sólidos disueltos totales y la relación iónica $Cl^- / (Cl^- + HCO_3^-)$.

IV.5. Calidad química de las aguas subterráneas

La evaluación de la calidad de las muestras de agua captadas en la zona de estudio, fue realizada atendiendo los valores presentados por la Normativa para la Clasificación y Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos del Decreto Presidencial 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995). En la tabla 8 se muestra una comparación de los límites indicados por el Decreto, tanto para los parámetros como para las principales especies químicas consideradas y las obtenidas en este estudio.

Tabla 8. Valores límites de parámetros y de concentración de las especies químicas recomendados por el Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995); así como los intervalos de parámetros y especies determinados en este estudio.

Parámetro químico	Límite máximo permitido				Aguas analizadas
	Tipo 1 excelente	Tipo 2 muy buena	Tipo 3 buena	Tipo 4 aceptable	
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	3,8-10,5	6,56 - 8,11
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	2000	2000	2000	-	456 - 3900
SDT (mg/L)	1300	1300	1300	-	209 – 1803
Na^+ (mg/L)	140	140	-	-	4,80 – 175
K^+ (mg/L)	-	20	20	-	0,73 – 2,64
Ca^{2+} (mg/L)	200	200	200	-	50,62 – 507
Mg^{2+} (mg/L)	70	70	70	-	5,80 – 52
Cl^- (mg/L)	300	250	250	-	9,29 – 484
SO_4^{2-} (mg/L)	340	340	340	-	53,7 – 851
NO_3^- (mg/L)	10	10	-	-	1 - 34,7
HCO_3^- (mg/L)	-	370	370	-	190,19- 429,48

Según el Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995) el valor de pH de las aguas destinadas al uso doméstico y al uso industrial que requiera de agua potable (tipo 1), siempre que ésta forme parte de un producto o sub-producto destinado al consumo humano o que entre en contacto con él, debe estar comprendido entre 6,0 y 8,5 unidades y el límite de los sólidos disueltos totales (SDT) en las aguas naturales es de 1300 mg/L. Para el pH todas las muestras se encuentran ubicadas dentro del intervalo exigido por la norma para la clasificación de aguas **Tipo 1 y 2**. Por su parte, en lo que respecta a los sólidos disueltos totales (SDT), solo la muestra MASP-1 presentó un

valor por encima del límite máximo permitido para la clasificación de agua Tipo 1, lo que conlleva a clasificarla como aguas **Tipo 4**.

Por su parte, con respecto a las concentraciones de Na^+ y Cl^- permite clasificar a la mayoría de las muestras como aguas **Tipo 1 y 2**, excepto la MASP-1 la cual sería clasificada como **Tipo 4**. No obstante para iones como el SO_4^{2-} , existen 4 muestras las cuales pasan el límite permitido en este Decreto, estas son las MASP-1, MASP-3, MASP-5 y MASP-6, por lo tanto este grupo de muestras conlleva a clasificarlas en aguas **Tipo 4**.

Finalmente, la norma establece que para clasificar las aguas como Tipo 1, la concentración de NO_3^- no debe exceder de 10 mg/L. Sin embargo en las muestras de agua analizadas solo 8 muestras están dentro del límite permisible (MASP-9, MASP-10, MASP-11, MASP-12, MASP-15, MASP-16, MASP-20 y MASP-21), el resto lo sobrepasa posicionándolas como aguas **Tipo 4**. El alto contenido de NO_3^- es perjudicial para la salud pudiendo causar cáncer gástrico, malformación en fetos, metahemoglobinemia en lactantes e hipertensión, entre otras enfermedades. ⁽⁴²⁾

V. Conclusiones

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

- En la zona de estudio las aguas evolucionan desde bicarbonatada cálcicas a sulfatadas cálcicas, estando ello en concordancia con lo esperado en relación con la evolución geoquímica para las aguas.
- Los valores de sólidos disueltos totales (SDT) determinados en la zona de estudio, permiten señalar que el 90,5 % de las muestras de agua pueden ser clasificadas como dulces y el 9,5% restante como aguas salobres, correspondientes a los pozos (1 y 5).
- En la región de Duaca, El Eneal y Perarapa predominan dos (2) tipos de aguas, a saber: sulfatadas cálcicas ($\text{Ca}^{+2}\text{-SO}_4^{2-}$) y las bicarbonatadas cálcicas ($\text{Ca}^{+2}\text{-HCO}_3^-$) presentándose esta última en un 80,95 % del total de las muestras.
- Los principales procesos que están gobernando la composición química de las aguas subterráneas son la interacción agua-roca, a través de la disolución y precipitación de minerales carbonatados como calcita; así como también el proceso de intercambio iónico parece estar operando en las aguas estudiadas.
- Factores como la litología y la actividad antrópica son los principales responsables de la composición química de las aguas estudiadas pertenecientes al Municipio Crespo, Estado Lara.
- Las aguas subterráneas que fluyen hacia el sector de Perapara están sufriendo enriquecimiento progresivo de NO_3^- proveniente de las actividades agrícolas practicadas en la zona.

- Finalmente en atención al Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5021, 1995) se puede señalar que el 61,90% de las muestras son tipo 4 y no pueden ser destinadas a uso doméstico, mientras que el 38,1% restante permite clasificarlas como tipo 1 y 2, según los resultados obtenidos para las especies químicas analizadas.

V.I. Recomendaciones

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

- Realizar un análisis microbiológico en las aguas de la zona de estudio, a fin de evaluar si la calidad de las mismas resulta apta para los usos predestinados, específicamente el doméstico.
- Realizar la determinación de elementos traza como; Cd, B, Mn, Fe y Sr que puedan estar presentes en las aguas subterráneas de esta región con la finalidad de sustentar y facilitar las interpretaciones en cuanto a la hidrogeoquímica de estas aguas se refiere.
- Tomar muestras de aguas superficiales como por ejemplo a las quebradas llamadas Tumaque y Agua Salada en campañas de muestreo futuras, con la finalidad de saber la influencia que tienen dichas quebradas en el aporte de minerales a las aguas subterráneas presentes en la zona de estudio.
- Realizar programas de monitoreo para mejorar la protección y manejo de las aguas subterráneas de la zona, controlando la contaminación y los problemas de degradación de las mismas.
- Estudiar los isótopos estables D, ^{18}O y ^{15}N con el propósito de establecer el origen de las aguas subterráneas.

VII. Bibliografía

1. Collazo, M.P. y Montaña J. (2012). *Manual de aguas subterráneas*. Montevideo, Uruguay. 121p.
2. Lopez, J.A; Fomés, J.M; Ramos, G; Villarroya, G.(2009). *Las aguas subterráneas. Un recurso natural*. España. Instituto geológico y Minero. 99p.
3. Carrillo, A. (2002). *Hidrogeoquímica ambiental*. Centro de geociencias UNAM. Puerto Vallarta. [En línea]. Disponible: www.geociencias.unam.mx/~ambiente/presentacion.ppt [Fecha de consulta: mayo 2016].
4. United States of Geological Survey (USGS), 2015. *Ciclo Hidrológico*. [En línea]. Disponible: <http://ga.water.usgs.gov/edu/watercycle.html> [Fecha de consulta: Noviembre de 2015].
5. Tejero, J.G. *Los acuíferos de la provincia de Segovia* [En línea]. Disponible: <http://lan.inea.org:8010/web/materiales/web/riego/anuncios/trabajos/webs.html> [Fecha de consulta: Noviembre de 2015].
6. Bellino, N. (2012). *Las aguas subterráneas. Conocimiento y explotación*. Buenos Aires. Instituto de ingeniería sanitaria, Facultad de ingeniería, Universidad de Buenos Aires. 227p.
7. Freeze, R.A.; and J.A. Cherry. (1979). *Groundwater*. Inc., Englewood Cliffs: Prentice-Hall, NJ. 604p.

8. Custodio, E. y Llamas, M. (1976). *Hidrología subterránea*. España: Omega. Tomo I. 203p.
9. Piper, A.M (1944). *A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses*. [En línea]. American geophysical Union, 25, 914-923. Disponible: <http://geoheat.oit.edu/pdf/bulletin/bi015.pdf> [Fecha de consulta: Noviembre 2015].
10. Lillo, J. (2007) *Técnicas Hidrogeoquímicas*,. Tesis (en opción del título de Máster Oficial en Hidrología y Gestión de Recursos Hídricos), Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España, 140p.
11. Stiff, H.A. (1951). *The interpretation of chemical water analysis by means of patterns*. Journal Petroleum Technology, 3, 15-17.
12. Barrero, N. (2009). *Evaluación de los factores que afectan la precipitación de incrustaciones en los pozos productores con alto corte de agua de los campos Zapatos – Mata R, área mayor oficina, Estado Anzoátegui*. Trabajo especial de grado. Facultad de Ingeniería, Universidad de Oriente. 115p.
13. Rodríguez. S.; Rodríguez, R. (2010). *La dureza del agua*. Buenos Aires. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Bahía Blanca. 32p.
14. Davies, S. y De Wiest, R. (1971) *Hidrogeología*. Ediciones Ariel. Barcelona, España. 563 p.

15. White, D.E (1957). *Magmatic, connate and metamorphic water*. [En línea]. Geological Society of America, 68, 1659-1682. Disponible: <http://gsabulletin.gsapubs.org/content/68/12/1659.abstract> [Fecha de consulta: Noviembre 2015].
16. Casanova, E. (2005). *Introducción a la ciencia del suelo*. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela. 487p.
17. Fetter C. (1994). *Applied Hydrogeology*. Prentice Hall, Inc. 3rd edition. p 691. United States of America, New Jersey.
18. Manjusree, T.M; Sabu, J; Thomas J. (2009). *Hydrogeochemistry and Groundwater Quality in the Coastal Sandy Clay Aquifers of Alappuzha District, Kerala*. Journal Geological Society of India. Vol. 74. 10p.
19. Jamshidzadeh, Z. and Mirbagheri, S.A. (2010). *Evaluation of groundwater quantity and quality in the Kashan Basin, Central Iran*. Disponible: www.sciencedirect.com [Fecha de consulta: Noviembre de 2015].
20. Ayuba, R; Omonona O.V; Onwuka O.S.(2013) *Assessment of Groundwater Quality of Lokoja Basement Area, North-Central Nigeria*. Journal Geological Society of India. Vol.82. 8p.
21. Devic, G; Djordjevic, D; Sakan, S. (2104). *Natural and anthropogenic factors affecting the groundwater quality in Serbia*. Disponible: www.sciencedirect.com [Fecha de consulta: Noviembre de 2015]

22. Rajesh, R; Brindha, K; Elango, L. (2015). *Groundwater Quality and its Hydrochemical Characteristics in a Shallow Weathered Rock Aquifer of Southern India*. Springer Science+Business Media Dordrecht. 10p
23. Zenham, S; Mohamed, A; Mohamed, E. (2015). *Hydrogeochemical analysis and evaluation of groundwater in the reclaimed small basin of Abu Mina, Egypt*. Hydrogeology Journal. Vol 23. 16p.
24. Montero, R; Yanes, C; Redondo, R. (2007). *Evolución geoquímica e identificación de los procesos que controlan la composición química de las aguas subterráneas de la región sur-central, Cuenca del Lago de Maracaibo, Venezuela*. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra. 10p.
25. Jiménez, J. (2009). *Factores y Procesos que determinan la calidad química de las Aguas Subterráneas del sector Sur-Central del área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco*. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. 110 p.
26. Oropeza, J.J. (2009). *Estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas de la cuenca de los Valles del Tuy en el sector de Charallave-Paracotos, Estado Miranda, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Geoquímica, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

27. Blanco, L. (2011). *Estudio Hidrogeoquímico de la cuenca del río Caucagua, estado Miranda*. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. 113 p.
28. Betancourt, Y (2012). *Estudio de la calidad química y tipos de agua subterránea en el sector Santa Lucia de los Valles del Tuy, estado Miranda*. Trabajo especial de grado, Escuela de Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 103p.
29. Pérez, J (2013). *Estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas pertenecientes al acuífero "El Taparo", Península de Paraganá, Estado Falcon*. Trabajo especial de grado, Escuela de Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 151p.
30. Bermudez, A (2014). *Modelo hidrogeológico conceptual del acuífero Duaca, El Eneal, Perarapa del municipio Crespo, Estado Lara*. Trabajo Especial de Grado Escuela de Geología, Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes. 204p.
31. Kutos, O (2012). *Estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas de la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay, Estado Aragua*. Trabajo especial de grado, Escuela de Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 130p.
32. Decarli, F (2008). *Las aguas subterráneas en Venezuela*, Ministerio del Poder Popular para el Ambiente, 35p.

33. Matilla A. *Valoraciones potenciométricas ácido-base* [En línea]. Disponible: http://www.ugr.es/~focana/dfar/aplica/valorAcidoBase/valoraciones_acido-base.pdf [Fecha de consulta: Julio 2016].
34. Hem, J. (1985). *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. USGS. Tercera Edición. 263p.
35. Montero, R. (1996). *Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas asociadas a zonas de explotación de hidrocarburos*. Trabajo de ascenso. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. 203p.
36. Miller, J. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4ta Edición. Pearson Educación. España, 278p.
37. Drever, J. (1997) *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall, New Jersey, USA. 437 p.
38. Yanes, C. (1997) *Estudio geoquímico regional de los ríos del Escudo de Guayana*. Tesis Doctoral. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias y Facultad de Ingeniería. Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Universidad Central de Venezuela, 199 p.

39. Porras, J.; Nieto, P.; Alvarez-Fernández, C.; Fernández, A. y Gimeno, M. (IGME) (1985). *Calidad y contaminación de las aguas subterráneas en España*. Disponible: <http://aguas.igme.es/igme/publica/libro43/lib43.htm> [Consulta: 2011, Febrero]
40. Meybeck, M. (1987) *Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved load*. *American Journal of Science*. 287, 401-428.
41. Flores, R., Herrera, L. y Hernández, D. (2008). *Ecología y medio ambiente*. 2da Edición. Editorial Cengage Learning Latin America. 232p.
42. Datta, P. and Elango, L. (1996). *Major ion chemistry of groundwater in Delhi area: Chemical weathering processes and groundwater regime*. *Journal of the Geological Society of India*, 47, 179-188.
43. Rajmonhan, N. and Elango, L. (2004). *Identification and evolution of Hydrogeochemical processes in the groundwater environment in an area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India*. *Environmental Geology*, 46, 47-61.
44. World Health Organization (WHO). (2007). *Nitrate and nitrite in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. WHO/SDE/WSH/07.01/16.

VIII. Apéndices

Apéndice A. Datos de los pozos

Tabla A.1. Ubicación geográfica y parámetros fisicoquímicos de los puntos de muestreo.

Muestra	Ubicación geográfica		Temperatura (°C)	pH	Conductividad (µs/cm)	SDT (± 0,6mg/L)
	Este	Norte				
MASP-1	477486	1132543	26,5	6,79	3900	1803
MASP-2	479433	1134371	25,5	6,69	1531	675
MASP-3	479261	1134168	25,1	6,76	2223	922
MASP-4	479453	1134655	24,8	6,7	1450	644
MASP-5	479078	1133963	25,8	6,56	2802	1432
MASP-6	479168	1133757	27,8	7,12	1658	710
MASP-7	481774	1136219	25,6	7,1	1402	624
MASP-8	482179	1135510	25,6	7,18	1392	619
MASP-9	484067	1136129	23,9	7,65	584	266
MASP-10	484211	1135925	23,7	7,56	589	267
MASP-11	484882	1135798	24,1	7,54	588	267
MASP-12	484703	1135860	25,6	8,11	456	209
MASP-13	483052	1136507	27,6	6,84	695	316
MASP-14	482721	1136716	24,9	7,01	744	337
MASP-15	481455	1135381	25,8	7,19	669	302
MASP-16	482176	1136350	24,7	7,17	695	314
MASP-17	482311	1136375	24,9	6,97	797	359
MASP-18	482602	1136598	24,8	7,13	763	343
MASP-19	480362	1135714	25,7	7,02	1272	567
MASP-20	483345	1136695	26,6	7,42	630	289
MASP-21	483670	1136770	26,6	7,06	607	286

Apéndice B. Concentración de las especies determinadas

Tabla B.1. Concentración de las especies químicas mayoritarias y minoritarias de las muestras de agua captadas

Muestra	K ⁺ (± 0,02mg/L)	Na ⁺ (± 0,2 mg/L)	Mg ²⁺ (± 0,2 mg/L)	Ca ²⁺ (± 0,2mg/L)	HCO ₃ ⁻ (± 0,08 mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SiO ₂ (± 0,2mg/L)	% B.I
MASP-1	2,64	175	38,6	507	365,6947	851	484	34,7	7,2305	4,1639
MASP-2	1,04	52,6	18,8	194,6	429,4834	308	96	15,8	5,9543	-6,14500
MASP-3	1,62	82,2	35,8	282,5	421,0579	625	127	13,1	6,2596	-3,4583
MASP-4	1,25	68	16,4	160,6	429,4631	245	98,2	17,7	6,4970	-6,8701
MASP-5	2,22	119	52	340	406,2181	806	174	29	6,1748	-0,4738
MASP-6	1,48	67	23,4	192,8	425,5171	350	89,8	17,4	6,2765	-5,0355
MASP-7	1,51	62,2	15,2	147,8	371,1006	184	133	18,2	7,0511	-5,5479
MASP-8	0,98	44	15,4	174,4	354,4956	231	103	32,9	5,4285	-4,3744
MASP-9	0,76	5,2	5,8	76,6	274,3009	58,7	9,67	<1	4,2906	-12,4226
MASP-10	0,78	4,8	5,9	72,2	277,2316	57,4	9,29	1,47	4,0773	-15,2671
MASP-11	0,73	10,7	7,5	67,2	270,3987	57,2	9,77	<1	4,4617	-12,6815
MASP-12	0,82	10,2	5,8	50,62	190,1898	53,7	9,58	<1	4,1282	-11,4921
MASP-13	0,87	12,1	7,5	82,72	325,7081	61	13,5	12,3	5,2702	-13,8649
MASP-14	1,06	11,5	7,7	114,6	329,7092	65,5	22,1	11,9	5,4002	-3,0665
MASP-15	0,82	10,9	6,8	91,2	323,9119	55,5	12,5	6,58	5,2532	-9,2200
MASP-16	0,86	15,9	6,83	77,6	314,0805	63,8	21,5	9,25	5,8864	-15,0926
MASP-17	1,26	12,7	8,9	92	335,0487	78,3	30,3	16,2	5,5698	-14,3949
MASP-18	1,12	11,6	8,1	97,2	344,2472	68,6	21,4	15	5,3041	-11,6882
MASP-19	1,38	61,4	13,8	137	402,1188	175	88,3	18,6	5,8016	-6,4264
MASP-20	1,61	10,9	7	77	308,1974	56,3	11,1	5,78	5,5698	-13,4389
MASP-21	1,05	10,6	6,5	84,4	290,7643	61,8	11,5	2,69	4,7896	-8,82736

Apéndice C. Cálculo de la conductividad teórica y balance iónico

A) Balance iónico

$$\text{Balance iónico} = \frac{\sum[\text{cationes}] - \sum[\text{aniones}]}{\sum[\text{cationes}] + \sum[\text{aniones}]} \times 100$$

B) Conductividad teórica

Conductividad ideal 25°C = Cond ideal aniónica + Cond ideal catiónica

$$\text{Cond ideal catiónica} = \sum (\text{cationes} \times \mu_o) + [(e^{-pH}) \times 100] \times 349,8]$$

$$\text{Cond ideal aniónica} = \sum (\text{aniones} \times \mu_o)$$

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

Apéndice D. Método de Gran y curvas de calibración

Resumen del método para la determinación de la alcalinidad según el método de titulación 2320 B (APHA, 2005).

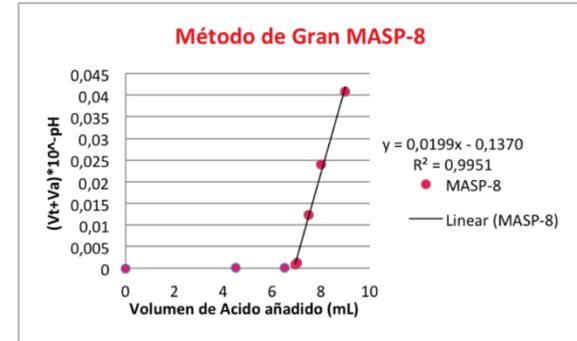
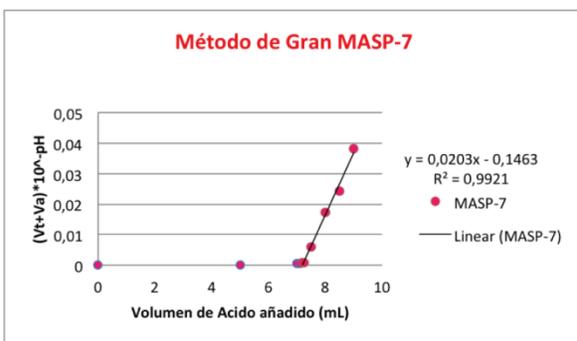
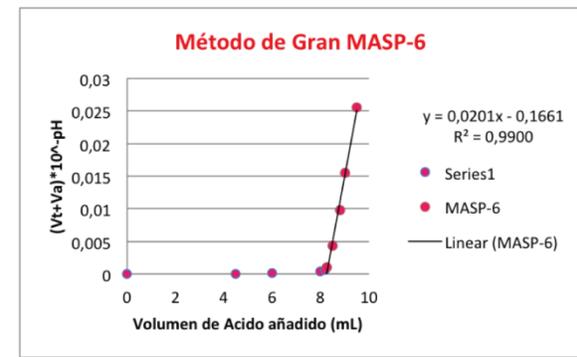
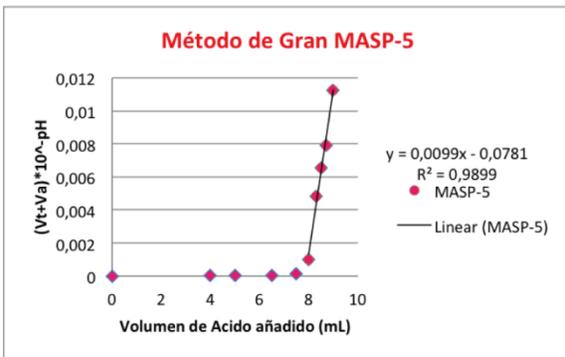
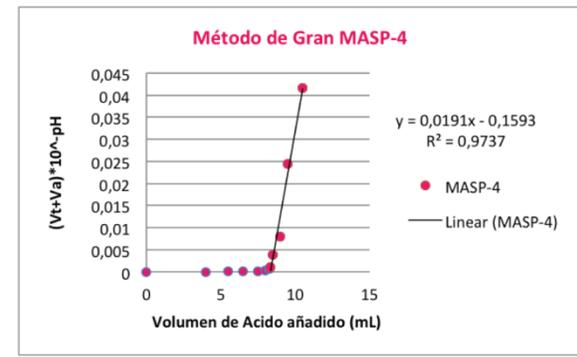
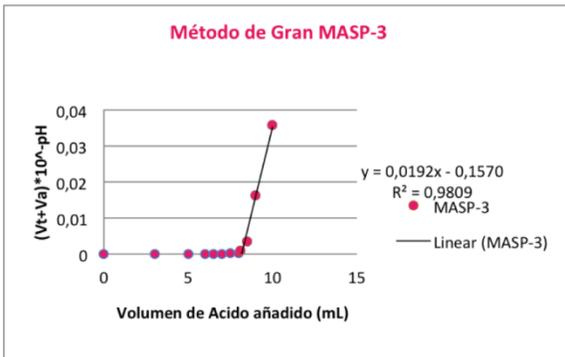
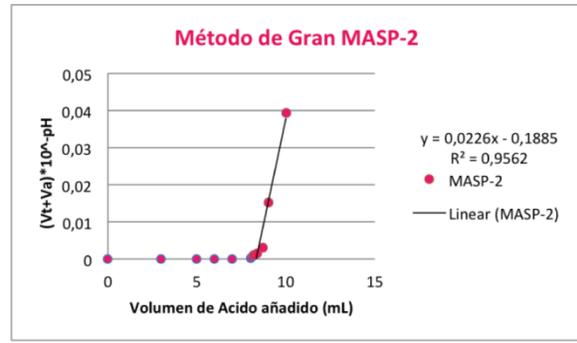
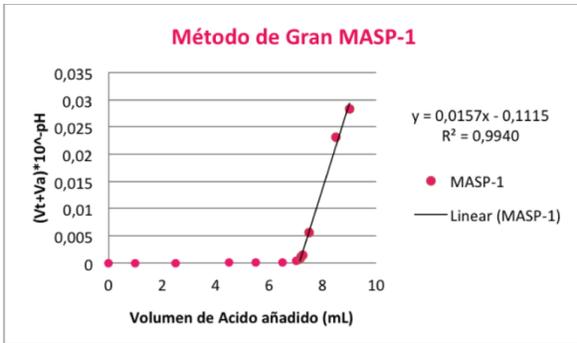
Procedimiento de titulación potenciométrica con H₂SO₄:

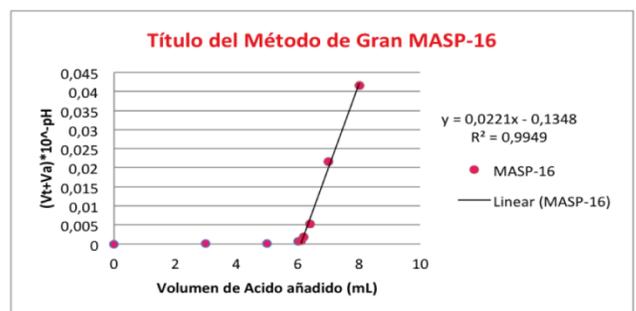
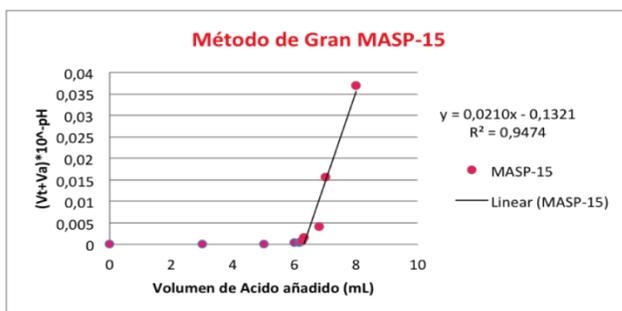
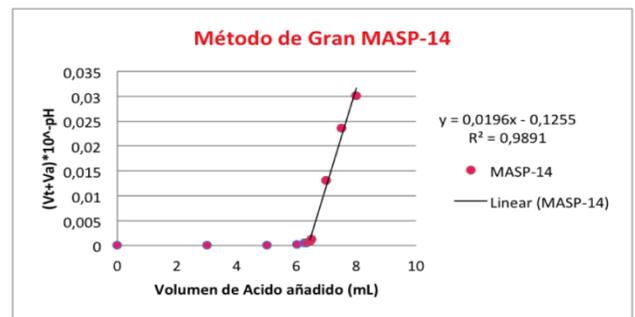
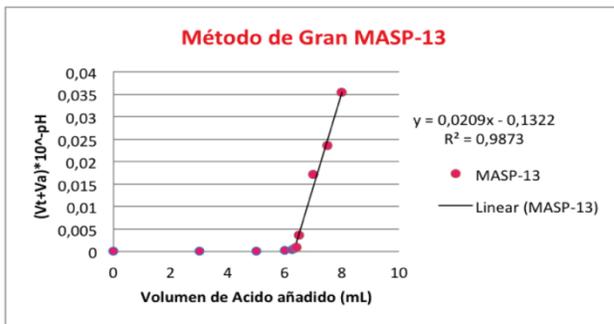
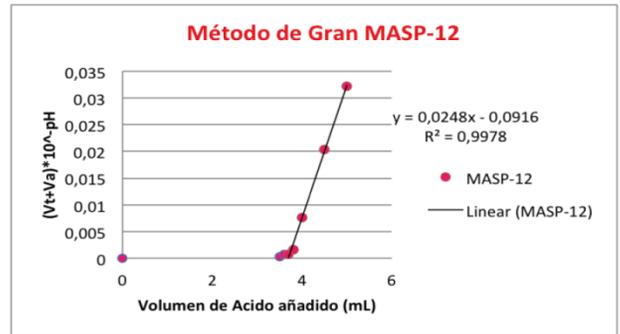
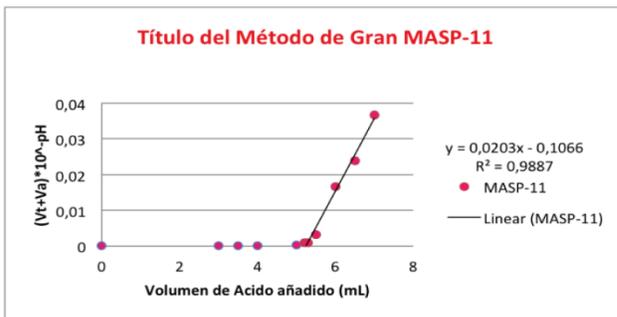
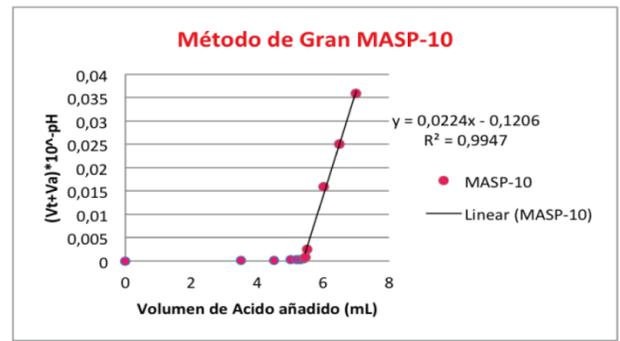
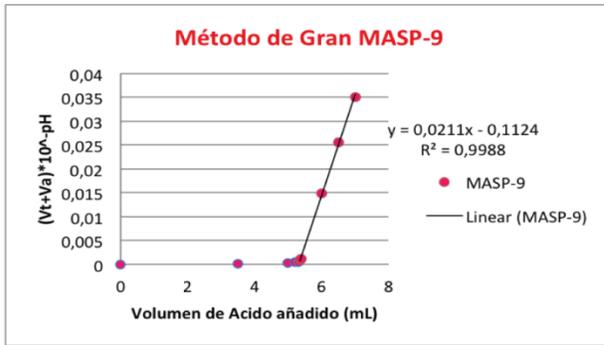
1. Preparación de una solución patrón de H₂SO₄ de concentración 0,04 N.
2. Estandarización de la solución patrón de H₂SO₄ con un patrón primario de CaCO₃ de concentración aproximadamente 0,05 N.
3. Tomar una alícuota de 25 mL y medir el pH inicial, si el valor es superior a 8,3 titular hasta llegar a ese valor.
4. Titular la muestra hasta llegar a un pH de 4,5. Registrar las mediciones de pH hasta llegar al valor indicado.

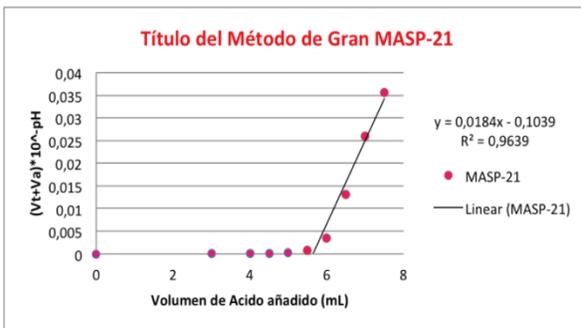
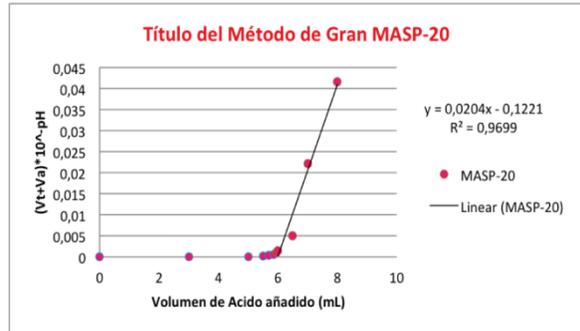
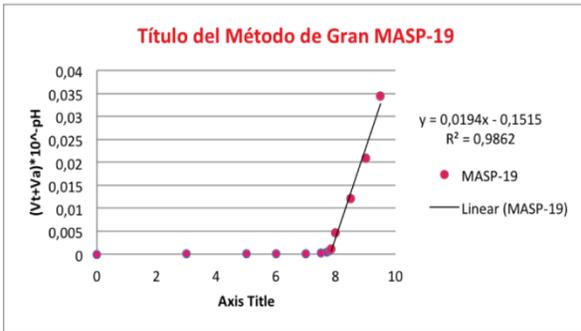
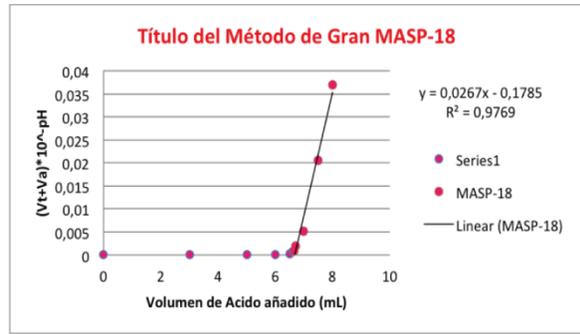
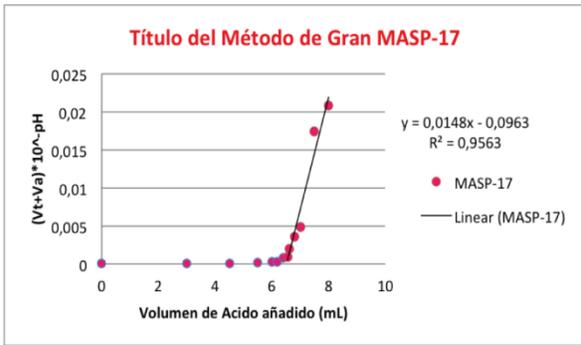
Para realizar el gráfico de Gran se aplica la fórmula $(V_t + V_a) \times 10^{(-\text{pH})}$, de donde V_t es el volumen de ácido añadido y V_a el volumen de la alícuota de la muestra, se grafican los valores obtenidos versus el V_t empleado en cada medición de pH. Posteriormente se traza una recta hasta un valor de (0) cero en el eje de las ordenadas y mediante la ecuación de la recta se calcula el punto de corte con el eje de las ordenadas para obtener el punto de equivalencia de la titulación.

Una vez obtenido el volumen correspondiente al punto de equivalencia a través de la recta, se determina la alcalinidad total y la concentración de HCO₃⁻, expresada en mg CaCO₃/L y mg HCO₃⁻/L, por medio de la sustitución del mismo en la siguiente ecuación:

$\text{CaCO}_3 \text{ mg/L} = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times PM_{\text{CaCO}_3} \times 1000}{V_{\text{alícuota}} \times 2}$	$\text{HCO}_3^- \text{ mg/L} = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times PM_{\text{HCO}_3^-} \times 1000}{V_{\text{alícuota}}}$
--	---

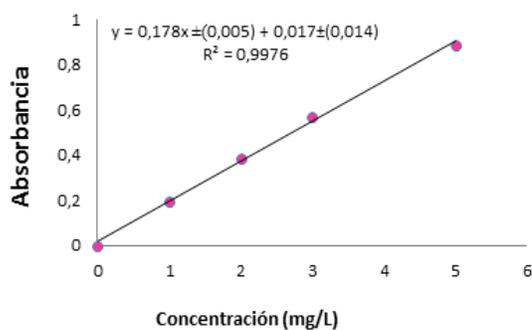




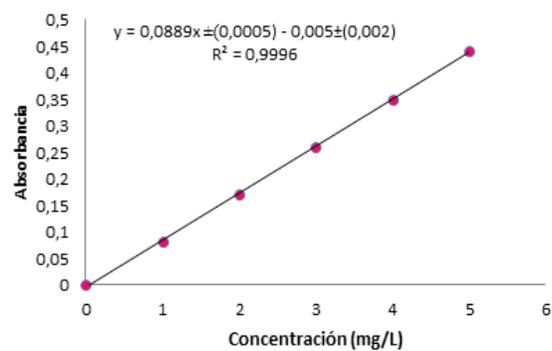


Apéndice E. Curvas de calibración para los cationes

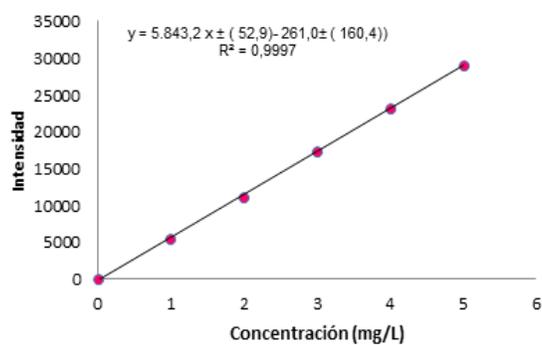
Curva de calibración Magnesio



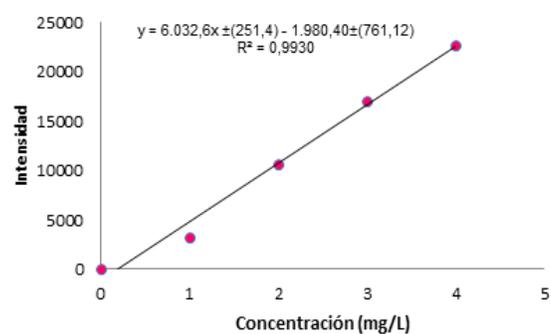
Curva de calibración Calcio



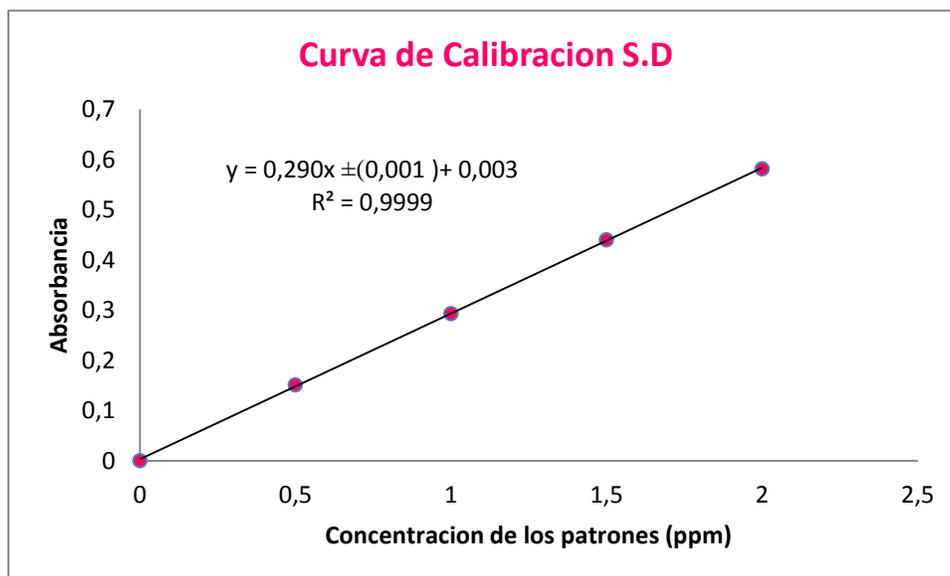
Curva de calibración Potasio



Curva de calibración Sodio



Apéndice F. Curva de calibración para la sílice disuelta (SiO₄)



Apéndice G. Parámetros estadísticos

Los parámetros de estadística descriptiva se obtuvieron a partir de las siguientes ecuaciones:

Promedio (X)

$$X = (\sum Xi) / n$$

Donde Xi representa la concentración de cada especie química o parámetro determinado y n el número de muestras totales.

Desviación Estandar (S)

$$S = \sqrt{\frac{\sum (Xi - X)^2}{n-1}}$$

Donde Xi representa la concentración de cada especie química o parámetro, X representa el valor promedio de los datos y n el número de muestras totales.

Límite de Detección (LD)

$$LD = Y + 3s$$

Donde Y representa al promedio del intersección y s la desviación estándar asociada al intersección.

Tabla G.1. Límites de detección calculados para cada especie.

Especie	Límite de detección
Na ⁺	0,13
K ⁺	0,027
Mg ²⁺	0,085
Ca ²⁺	0,018
SiO ₄	0,015