UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE QUÍMICA DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



PROCESOS Y FACTORES QUE CONTROLAN LA CALIDAD QUÍMICA DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS PERTENECIENTES AL MUNICIPIO JOSÉ ÁNGEL LAMAS, ESTADO ARAGUA

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela, por la **Br. Oriana Paola Gómez Cervantes**, como requisito para optar al Título de Licenciada en Geoquímica

Caracas, Mayo de 2016

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Procesos y factores que controlan la calidad química de las aguas subterráneas pertenecientes al Municipio José Ángel Lamas, estado Aragua." presentado por la Br. Oriana Paola Gómez Cervantes, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.

Prof. Ramón Montero

(Tutor Académico)

Prof. Laura Torres

(Jurado)

Mec. Fernando De Carli

(Jurado)

Dedicatoria

A **Dios**, por darme salud y la determinación para seguir adelante.

Y a mi madre **Mirna Cervantes**, por ser mi tesoro más grande.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser mi pilar en la vida y darme las fuerzas para soportar esos momentos difíciles que pasé, y permitirme aprender de ellos y seguir adelante con más impulso y determinación para alcanzar mis metas.

A la llustre Universidad Central de Venezuela por permitirme durante estos años formar parte de la "*Casa que vence las sombras*". A la Facultad de Ciencias, al Instituto de Ciencias de la Tierra, donde pude formarme académicamente y conocer a excelentes profesores y compañeros de clases.

A mi madre, hermanas y abuela, quienes con su esfuerzo constante me han brindado de amor, felicidad, apoyo y estabilidad económica. Especialmente a mi adorada madre Mirna Cervantes, por ser mi apoyo, mi mejor amiga y compañera de locuras. Las adoro con todo mi corazón.

A Reinaldo Solórzano, por quererme como una hija, y por haber llegado en el momento justo para completar nuestras vidas.

A Luis E. Parra, por su amor, apoyo y comprensión. Por hacerme sentir la persona más especial del mundo con una simple mirada. Mil gracias a ti, por ser el príncipe que siempre soñé. ¡Te amo!. De igual manera, estoy agradecida a la familia Parra-Cortéz por tratarme como un miembro más de su familia.

A Isaías Moreno, por hacerme la tía más feliz del mundo, y por regalarme sonrisas que me roban el alma.

RESUMEN

En la presente investigación fue realizado el estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas pertenecientes al Municipio José Ángel Lamas del Estado Aragua. Las muestras de agua fueron captadas en 10 pozos de bombeo, a las cuales se les determinó las especies químicas Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻. HCO₃⁻ y sílice disuelta (SiO₂), empleando para ello las técnicas de absorción y emisión atómica de llama, cromatográfica iónica, fotocolorimetría, turbidimetría, titulación potenciométrica y argentométrica, con el fin de identificar los procesos y factores que controlan la composición química de las mismas. 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 facilitó mediante el uso de diagramas, tales como; Piper, Durov y Schoeller que conllevo a la clasificación de las aguas, permitiendo la identificación de 2 tipos de facies hidrogeoquímicas a saber: bicarbonatadas sódicas (Na⁺-HCO₃⁻) y bicarbonatadas cálcicas (Ca²⁺-HCO₃⁻). Asimismo, 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 y dolomita; así como la hidrólisis de silicatos y aluminosilicatos y el intercambio iónico. En este orden de ideas, los factores que modifican la composición química de dichas aguas, son la litología, la actividad antrópica, el clima y el tiempo de residencia.

Finalmente, dentro del marco legal y la calidad de las aguas, en atención al Decreto 883 (Gaceta oficial 5.021, 1995), se determinó que el 20% de las muestras analizadas no son aptas para el uso doméstico, debido a los altos valores de concentración de NO₃⁻ presente en las aguas, como consecuencia del uso intensivo de fertilizantes en las actividades agrícolas realizadas en la zona de estudio.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
2.1. Ciclo hidrológico	
2.2. Aguas subterráneas	
2.2.1. Composición química de las aguas subterr	áneas 5
2.2.2. Origen de las especies químicas en las agu	ias subterráneas6
2.2.3. Fenómenos modificadores de la compos aguas subterráneas	sición química de las 10
2.2.3.1. Intercambio iónico	
2.2.3.2. Reacciones de oxidación-reducción	
2.2.3.3. Reducción de sulfatos y de hierro	
2.2.3.4. Concentraciones y precipitaciones de sales	minerales11
2.2.3.5. Mezcla de aguas	11
2.2.4. Parámetros fisicoquímicos que controlar especies de las aguas subterráneas	n la movilidad de las 12
2.2.4.1. Temperatura	
2.2.4.2. Conductividad eléctrica	
2.2.4.3. pH	
2.2.4.4. Oxígeno disuelto	13
2.2.5. Factores que controlan la composición subterráneas	química de las aguas 13
2.2.5.1. Litología	
2.2.5.2. Clima	14
2.2.5.3. Geomorfología del terreno	14
2.2.5.4. Actividad antrópica	14
2.2.6. Clasificación de las aguas subterráneas	15
2.2.6.1. Por su origen y tiempo de contacto con el a	cuífero 15
2.2.6.2. Según los sólidos disueltos totales (SDT)	16
2.2.6.3. Clasificación de las aguas según su dureza.	16
2.2.6.4. Clasificación de las aguas de acuerdo a su legal de la calidad de agua para Venezuela	s usos dentro del Marco 17

2.3. Re	presentaciones gráficas y diagramas	18
2.3.1.	Diagrama de Piper	18
2.3.2.	Figuras de Sitff	20
2.4. An	tecedentes	21
2.4.1.	Internacionales	21
2.4.2.	Nacionales	24
2.5. De	scripción del área de estudio	27
2.5.1.	Ubicación y superficie	27
2.5.2.	Geología regional	
2.5.3.	Geología local	31
2.5.3.1	. Filita Tucutunemo	
2.5.3.2	. Complejo El Tinaco	32
2.5.3.3	. Esquisto las Brisas	33
2.5.4.	Geografía física	33
2.5.4.1	. Clima	
2.5.4.2	. Vegetación	34
2.5.4.3	. Relieve	35
2.5.4.4	Suelos	35
2.5.4.5	. Hidrología	
2.5.5.	Hidrogeología	37
3. METO	DOLOGÍA	40
3.1. Eta	apa pre-campo	40
3.2. Eta	apa de campo	41
3.3. Eta	apa de laboratorio	42
3.3.1.	Determinación de los cationes Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ y Mg ²⁺	44
3.3.2.	Determinación de la concentración del ion HCO3 ⁻	45
3.3.3.	Determinación de la concentración del anión SO ₄ ²⁻	45
3.3.4.	Determinación de la concentración del anión Cl ⁻	46
3.3.5.	Determinación de la concentración del anión NO3 ⁻	47
3.3.6.	Determinación de sílice disuelta (SiO ₂)	47
4. PRES	ENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	49
4.1. Va	lidación de resultados	50
4.1.1.	Balance iónico y relación de cationes frente aniones	50

4	4.1.2. conduc	Relación entre la conductividad teórica en función (stividad de campo	de la 52
4.2	2. Fac	ies hidrogeoquímicas de las aguas	53
2	4.2.1.	Diagrama de Piper y Durov	53
2	4.2.2.	Diagrama de Schoeller y figuras de Stiff	54
4.3	B. Car	acterización geoquímica	59
4	4.3.1.	pH	60
2	4.3.2.	Conductividad eléctrica (CE)	62
2	4.3.3.	Sólidos disueltos totales (SDT)	65
4	4.3.4.	Variación de la concentración de los cationes K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺	y Ca ²⁺
	1011		66
2	4.3.4.1. 4.2.4.2	Sodio (Na)	70
2	+.3.4.2. 1 2 1 2	Polasio (K)	73
	+.3.4.3. 1	Magnesia (Ma2+)	74
_	135	Variación de la concentración de los aniones HCO_2^{-1} SO_2^{2-1}	CI ⁻ v
1			78
2	4.3.5.1.	Bicarbonato (HCO3 ⁻)	81
Z	4.3.5.2.	Sulfato (SO_4^{2})	83
2	4.3.5.3.	Cloruro (Cl ⁻)	84
2	4.3.5.4.	Nitrato (NO ₃ ⁻)	85
2	4.3.6.	Variación de la concentración de la sílice disuelta (SiO ₂)	87
4.4	I. Rel	aciones interiónicas	88
2	4.4.1.	Diagrama de Gibbs	89
2 r	4.4.2. 'Mg ²⁺ / №	Relaciones interiónicas rHCO₃⁻/Na⁺ en función de rCa²⁺// Na⁺ vs rCa²⁺/Na⁺	Na⁺y 91
2	4.4.3.	HCO ₃ ⁻ en función de la conductividad	93
2	4.4.4.	Relación rSO ₄ ²⁻ /Ca ²⁺	94
2	4.4.5.	rNa/CI vs conductividad	95
4	4.4.6.	Relación entre el Mg ²⁺ y el Ca ²⁺ en función delSO ₄ ²⁻ y el HCO	₃ 96
4.5	5. Cal	idad química de las aguas subterráneas	97
5. (CONCL	USIONES	99
6. F	RECON		100
7. E	BIBLIO	GRAFIA	101

8	B. AP	ÉNDICE	110
	8.1.	Apéndice A	
	8.2.	Apéndice B	
	8.3.	Apéndice C	
	8.4.	Apéndice D	120
	8.5.	Apéndice E	121
	8.6.	Apéndice F	123
	8.7.	Apéndice G	
	8.8.	Apéndice H	125
	8.9.	Apéndice I	127
	8.10.	Apéndice J	128

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo hidrológico
Figura 2. Proceso de infiltración del agua en la roca5
Figura 3. Diagrama de Piper para la clasificación química de las aguas19
Figura 4. Diagrama de Stiff
Figura 5. Mapa modificado de la ubicación de la zona de estudio
Figura 6. Fajas tectónicas en la Cadena Caribe Central
Figura 7. Fallas activas de la zona de estudio
Figura 8. Mapa geológico de la zona de estudio
Figura 9. Gráfico de precipitación media mensual, período 1971-1991 34
Figura 10. Mapa de unidades de paisaje
Figura 11. Patrón de drenajes de la zona
Figura 12. Provincias hidrogeológicas de Venezuela
Figura 13. Sub-provincia del Sistema Orogénico Central y Cuenca del Lago de Valencia
Figura 14. Esquema de la metodología planteada para la etapa de pre-campo 41
Figura 15. Mapa de ubicación de los puntos de muestreo
Figura 16. Esquema de la metodología planteada para la etapa de campo 42
Figura 17. Esquema de la metodología que se llevó cabo para la etapa de laboratorio
Figura 18. Equipo de espectrometría de emisión/absorción atómica utilizado para la determinación de cationes, marca Perkin Elmer Precisely, modelo Analyst 20.45
Figura 19. Espectrofotómetro de UV-Visible utilizado para la determinación de sílice disuelta (SiO ₂) marca UNICO 1
Figura 20. Representación gráfica del error porcentual del balance iónico de las muestras de aguas subterráneas de la zona de estudio
Figura 21. Relación entre cationes y aniones51
Figura 22. Relación entre la conductividad teórica y la de campo

<i>Figura 23.</i> Diagrama de Piper para las aguas subterráneas pertenecientes al Municipio José Ángel Lamas del Estado Aragua
<i>Figura 24.</i> Diagrama de Durov para las aguas subterráneas pertenecientes al Municipio José Ángel Lamas del Estado Aragua
Figura 25. Diagrama de Schoeller para las aguas subterráneas pertenecientes al Municipio José Ángel Lamas del Estado Aragua
Figura 26. Mapa de distribución de las clases de agua
Figura 27. Caja gráfica obtenida para el pH60
Figura 28. Distribución espacial del pH61
Figura 29. Caja gráfica obtenida para la conductividad
Figura 30. Distribución espacial para la conductividad (µS/cm)
Figura 31. Relación entre la conductividad y el pH64
Figura 32. Caja gráfica obtenida para los sólidos disueltos totales (SDT)65
Figura 33. Distribución espacial para los sólidos disueltos totales (SDT) (mg/L) 66
<i>Figura 34</i> . Representación gráfica de la concentración de los cationes K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ y Ca ²⁺ determinados en la zona de estudio
Figura 35. Caja gráfica obtenida para el catión K ⁺
<i>Figura 36</i> . Caja gráfica obtenida para los cationes Na ⁺ , Mg ²⁺ y Ca ²⁺ 69
<i>Figura 37</i> . Distribución espacial para el Na ⁺ (mg/L)71
Figura 38. Distribución espacial para el K ⁺ (mg/L)73
Figura 39. Distribución espacial para el Ca ²⁺ (mg/L)
<i>Figura 40</i> . Distribución espacial para el Mg ²⁺ (mg/L)77
<i>Figura 41.</i> Representación gráfica de la concentración de los aniones HCO_3^{-} , $SO_4^{2^-}$, Cl ⁻ y NO_3^{-} determinados en la zona de estudio
<i>Figura 42.</i> Cajas gráficas realizadas para los aniones HCO_3^- , $SO_4^{2^-}$, CI^- y NO_3^- determinados en la zona de estudio
<i>Figura 43</i> . Distribución espacial para el HCO ₃ ⁻ (mg/L)82
<i>Figura 44</i> . Distribución espacial para el SO ₄ ⁻² (mg/L)
Figura 45. Distribución espacial para el Cl ⁻ (mg/L)85
Figura 46. Distribución espacial para el NO ₃ ⁻ (mg/L)
Figura 47. Caja gráfica obtenida para la sílice disuelta (SiO ₂)

Figura 48. Distribución espacial para la sílice disuelta (SiO ₂) (mg/L)	88
<i>Figura 49</i> . Diagrama de Gibbs	90
<i>Figura 50</i> . Representación gráfica de las relaciones rHCO ₃ ⁻ /Na ⁺ frente rCa ²⁺ /Na ⁺ rMg ²⁺ / Na ⁺ en función de rCa ²⁺ /Na ⁺	a⁺ y .92
Figura 51. Índice de saturación (IS) calcita	93
Figura 52. Relación entre la concentración de HCO3 ⁻ y la conductividad de can	npo . 94
<i>Figura 52.</i> Relación entre la concentración de HCO_3^- y la conductividad de can <i>Figura 53.</i> Relación entre la concentración de SO_4^{2-} y Ca^{2+}	npo . 94 . 95
<i>Figura 52.</i> Relación entre la concentración de HCO_3^- y la conductividad de can <i>Figura 53.</i> Relación entre la concentración de SO_4^{2-} y Ca^{2+} <i>Figura 54.</i> Relación entre Na/Cl y la conductividad de campo	npo . 94 . 95 . 96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 6. 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......98

1. INTRODUCCIÓN

El agua es esencial para la existencia de todo tipo de vida. Es la sustancia que ingiere y utiliza el hombre en mayor cantidad, además no tiene sustituto alguno. En este sentido, en el contexto de las reservas hídricas existentes, las aguas subterráneas constituyen un recurso accesible y vital para el consumo humano, a pesar de representar solo el 0,76 % del agua total en la Tierra. Las aguas subterráneas se originan 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 (Collazo y Montaño, 2012).

En la actualidad, el agua subterránea tiende a ser preferida al agua superficial, pues su circulación en el subsuelo conlleva a depurarla de partículas y microorganismos contaminantes, ya que no poseen organismos patógenos y generalmente no necesitan ser tratadas para el consumo doméstico e industrial (Custodio y Llamas, 1976). A pesar de que su calidad es generalmente superior a la requerida para los usos mencionados, pueden ser vulnerables a la contaminación. Esto evidencia la necesidad de determinar su calidad química, a fin de destinarla a un uso específico y evitar consecuencias adversas tanto para los seres humanos, como para las industrias, la agricultura, la ganadería y la naturaleza (Gaceta Oficial Nº 5021, 1995).

En este contexto, el crecimiento demográfico y la expansión de las actividades económicas en Venezuela, puede conllevar a la escases de agua para el consumo humano, industrial y agrícola. Actualmente en el Municipio José Ángel Lamas del Estado Aragua, a fin de garantizar el suministro de agua a su población, se recurre al uso de las aguas subterráneas; sin embargo, este Municipio está caracterizado por estar sometido a una fuerte intervención antrópica, a través del desarrollo de actividades industriales, donde existen 42 establecimientos fabriles, una importante producción agrícola y actividades ganaderas, lo que permite

indicar que posiblemente sus reservas de aguas tanto superficiales como subterráneas pueden estar siendo afectadas por estas actividades, incidiendo en su deterioro y con ello, una importante pérdida de su calidad química.

En el contexto geográfico el Municipio José Ángel Lamas está ubicado en la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay, la cual se caracteriza por presentar un deterioro en la calidad química de sus aguas (Biondo y Estévez, 2010; Kutos, 2012). Debido a ello, con el fin de conocer en mayor detalle cual es el estado actual de las aguas subterráneas contenidas en las áreas de la cuenca y profundizar en la interpretación de los procesos y factores que controlan la composición química de estas aguas, surge el siguiente trabajo de investigación que plantea como objetivo general, identificar los procesos y factores geoquímicos que influyen sobre la calidad química de las aguas subterráneas aguas subterráneas pertenecientes al Municipio José Ángel Lamas, Estado Aragua.

Para poder alcanzar éste objetivo, son planteados los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar las aguas subterráneas a través de la medición de los parámetros fisicoquímicos pH, temperatura y conductividad eléctrica, y de la determinación de la concentración de los cationes Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺, así como también de aniones Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ y de la sílice disuelta (SiO₂).
- 2. Visualizar la distribución espacial de cationes y aniones.
- Identificar el o los tipos de aguas subterráneas presentes en la zona de estudio.
- Determinar la calidad química de las muestras de aguas subterráneas analizadas, infiriendo los procesos y factores que controlan la composición de dichas aguas.

Palabras claves: aguas subterráneas, calidad química, diagrama de Piper

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La revisión bibliográfica seguidamente desarrollada, presenta una serie de conceptos y términos asociados con el estudio de las aguas subterráneas, necesarios para entender su origen y comportamiento, así como los procesos y factores geoquímicos que controlan su composición química, con la finalidad de sustentar teóricamente el trabajo de investigación realizado.

2.1. Ciclo hidrológico

El ciclo hidrológico es un término utilizado para describir la circulación general del agua en la Tierra. Según Campos (1998), éste se define como un proceso de transporte recirculatorio e indefinido impulsado por la energía que proporciona el sol para evaporar el agua y por la gravedad terrestre que permite la precipitación del agua condensada.

Se suele suponer que el ciclo hidrológico se da inicio con la evaporación del agua en los océanos; sin embargo, Tarbuck y Lutgens (1999) señalan que el ciclo inicia con la evaporación del agua desde cualquier cuerpo que la contenga (figura 1). Por otra parte, los océanos son los principales cuerpos que aportan agua a la atmósfera por este proceso; es por ello que, usualmente los autores inician el ciclo hidrológico con la evaporación del agua en mares y océanos que seguidamente es condensada en formas de nubes y transportada por medio de los vientos a los continentes, donde precipita en forma de lluvia o nieve. Parte de la precipitación se infiltra en el terreno y va rellenando los poros y fisuras del medio poroso, al pasar el límite de la zona no saturada a la zona saturada, conocida como nivel freático, se le denomina agua subterránea; mientras que el resto del agua que circula sobre la superficie drenan hacia los ríos y lagos. Finalmente, todas las aguas involucradas retornan superficial o subterráneamente a los océanos.



Figura 1. Ciclo hidrológico (Evans y Perlaman, 2011)

2.2. Aguas subterráneas

Las aguas subterráneas son el producto de la infiltración o percolación del agua de lluvia que se aloja y circula en el subsuelo saturando los poros y/o fisuras del terreno, conformando un acuífero (Collazo y Montaño, 2012). Por otro lado, Todd (1959) señala que la porosidad y la permeabilidad debe ser la adecuada para permitir el movimiento y almacenaje del fluido a través de la roca. En la figura 2 se muestra el proceso de infiltración del agua en la roca.

En la actualidad, las aguas subterráneas constituyen un recurso accesible de agua potable, los autores Davis y De Wiest (1971) enumeran las razones por las cuales son preferidas a las aguas subterráneas: 1) Al no poseer organismo patógeno, generalmente no necesitan ser tratadas para el consumo doméstico, industrial, actividades ganaderas y agrícolas; 2) las aguas subterráneas generalmente presentan temperatura y composición química constante, además, de no presentar ni turbidez ni color; 3) las rocas en el subsuelo actúan como un filtro natural, que dificulta la contaminación de las aguas subterráneas. A pesar de que su calidad es generalmente superior a la requerida para los usos mencionados, pueden ser

vulnerables a la contaminación. Esto evidencia la necesidad de determinar su calidad química, a fin de destinarla a un uso específico y evitar consecuencias adversas tanto para los seres humanos, como para las industrias, la agricultura, la ganadería y la naturaleza (Gaceta Oficial Nº 5021, 1995).



Figura 2. Proceso de infiltración del agua en la roca (USGS Interest Publication, 1999)

2.2.1. Composición química de las aguas subterráneas

Las sustancias disueltas en el agua subterránea generalmente se encuentran en estado iónico, con menor frecuencia se presentan en forma molecular, parcialmente disociadas o como iones complejos de sustancias orgánicas o inorgánicas (Porras *et al.*, 1985).

No obstante, a pesar de la variabilidad de los elementos presentes en el agua subterránea y de la de sus concentraciones, estos han sido clasificados según Freeze y Cherry (1979) en la tabla 1, en orden decreciente de concentración y frecuencia de aparición; los iones minoritarios representan porcentajes inferiores al 1% del contenido iónico total, por otra parte, los elementos traza se presentan en concentraciones inferiores a 0,1 mg/L (Custodio y Llamas, 1976). Seguidamente,

se realiza una breve explicación de las principales fuentes de especies químicas más significativos presentes en las aguas subterráneas.

	Aniones	Cationes	Otros
Constituyentes mayoritarios o fundamentales	HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ⁻²⁻ , NO ₃ ⁻	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	CO ₂ , O ₂ , SiO ₄ H ₄ ó SiO ₂
Constituyentes minoritarios o secundarios	F ⁻ , S ²⁻ , SH ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ⁻³⁻ , BO ₃ ⁻	Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Li ⁺ , Sr ²⁺ , Zn ²⁺	
Elementos traza		Al ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Cr ³⁺	

Tabla 1. Clasificación según Freeze y Cherry (1979) de los principales constituyentes químicos disueltos en el agua subterránea natural.

2.2.2. Origen de las especies químicas en las aguas subterráneas

El ion sodio (Na⁺) es liberado como producto de la meteorización de silicatos tipo feldespatos y feldespatoides, así como de la disolución de rocas sedimentarias de origen marino y depósitos evaporíticos, otras fuente Na⁺ la constituyen los aportes de agua marina en regiones costeras y por contaminación urbana e industrial. Su concentración en aguas naturales es variable; sin embargo, raramente sobrepasa 100 ó 150 mg/L en aguas dulces; mientras que en aguas subterráneas su concentración varía entre 6 y 500 mg/L (Porras *et al.*, 1985).

Por otra parte, el ion K⁺ también es producto de la meteorización de feldespatos, como por ejemplo la ortosa, así como también de la solubilización de depósitos de sales potásicas naturales, en particular la silvinita (KCI) y la carnalita (KCIMgCl₂6H₂O) e igualmente, se encuentra asociado con la actividad antrópica como la industrial, minería y la agricultura (Custodio y Llamas, 1976).

Según Porras *et al.* (1985) su concentración en aguas subterráneas comúnmente no sobrepasa 10 mg/L, concentraciones por encima de este valor, pueden ser indicio de contaminación por vertidos de aguas residuales.

El ion Ca²⁺ es producto de la disolución de calizas, dolomías, yeso, anhidritas y cemento calcáreo de rocas, así como también, es producto de la meteorización de rocas ígneas con contenido de feldespatos. El Ca²⁺ esta generalmente en estado de saturación y su estabilidad en solución depende del equilibrio CO_2 —H₂O, el cual es descrito a través de la ecuación 1 (Custodio y Llamas, 1976). Por otra parte, Porras *et al.* (1985) señala que su concentración en aguas subterráneas varía ampliamente; sin embargo, para aguas dulces varía entre 10 y 250 mg/L; mientras que para aguas de terrenos yesíferos, su valor puede llegar a 600 mg/L y en salmueras de CaCl₂ hasta 50.000 mg/L.

$$CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+$$
 Ecuación 1

Generalmente el ion magnesio (Mg²⁺) presenta propiedades fisicoquímicas similares al Ca²⁺; no obstante, se disuelve más lentamente en comparación a éste, además de su tendencia de permanecer en solución cuando éste precipita. El Mg²⁺ es producto de la disolución de dolomías, calizas dolomíticas y de rocas evaporitas magnésicas, tales como la carnalita y la kaiserita, así como también, del ataque a silicatos magnésicos y ferromagnésicos, mezclas con agua del mar y contaminación industrial y minera. Las concentraciones más frecuentes de Mg²⁺ en agua dulce varían entre 1 y 100 mg/L (Custodio y Llamas, 1976).

En cuanto a las especies aniónicas, los compuestos nitrogenados tales como nitrato (NO_3^{-}), nitrito (NO_2^{-}) y el catión amonio (NH_4^{+}) presentes en las aguas naturales están directamente relacionados al ciclo del nitrógeno; sin embargo, el NO_3^{-} es la forma más usual y estable en que el nitrógeno se presenta en las aguas subterráneas, su origen en las aguas subterráneas está relacionada a procesos de nitrificación natural (legumbres), descomposición de materia orgánica y contaminación urbana, industrial ganadera y agrícola; muy raramente está presente como el resultado de la disolución de rocas que lo contengan (Custodio y Llamas, 1976). Porras *et al.* (1985) indica que su concentración en aguas

subterráneas no contaminadas varia ampliamente aunque no suele sobrepasar los 10 mg/L.

Por otra parte, el ion sulfato $(SO_4^{2^-})$ contenido en las aguas subterráneas es producto principalmente de la disolución de yeso y anhidrita. Otros aportes de $SO_4^{2^-}$ a las aguas subterráneas lo constituye la lixiviación de terrenos formados en ambientes marinos, producto de la oxidación de sulfuros presentes en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, así como por la descomposición de compuestos orgánicos. La concentración de $SO_4^{2^-}$ en aguas dulces generalmente varía entre 2 y 150 mg/L, no obstante su concentración puede disminuir por la acción de bacterias sulfato-reductoras (Davis y Weist, 1971).

Mientras que, el ion Cl⁻ comúnmente y exceptuando las evaporitas y rocas de origen marino, presenta escasa concentración en las rocas. Sin embargo, por la alta solubilidad de sus sales, estas pasan rápidamente a la fase acuosa alcanzando altas concentraciones en las aguas, al no formar sales de baja solubilidad, que no se oxidan ni se reducen en aguas naturales; además, de no ser adsorbido significativamente ni entrar a formar parte de procesos bioquímicos, constituye un trazador importante para identificar procesos de mezcla de aguas. Su concentración en aguas subterráneas es muy variable, desde menos de 10 mg/L a más de 2.000 ó 3.000 mg/L (Porras *et al.*, 1985).

Finalmente los iones HCO_3^- y $CO_3^{2^-}$, proceden de la disolución de CO_2 atmosférico o del suelo y/o de ácidos naturales (principalmente húmicos y oxidación de sulfuros) que ayudan a la disolución de calizas, dolomías e hidrólisis de silicatos (Custodio y Llamas, 1976).

Por otra parte, Porras *et al.* (1985), señalan que en aguas con pH inferior a 8,3 la especie carbonatada dominante es el HCO_3^- . Su concentración en agua dulce suele variar entre 50 y 400 mg/L aunque puede alcanzar valores de hasta 800 mg/L, concentraciones superiores de esta especie química pueden relacionarse a

fenómenos de liberación de CO₂, como por ejemplo producto de la reducción de sulfatos en el acuífero.

La tabla 2, resume las concentraciones de las especies según el tipo de agua.

Especie	Tipos de agua	Concentración (mg/L)
Na⁺	 Dulce De mar Salmuera Subterránea Superficiales 	1 – 150 10000 Hasta 100000 6-500 <1 a >300
K⁺	 Dulce De mar Salmuera Superficiales 	0,1 – 10 400 100-100000 1 - 3
Ca ²⁺	 Dulce De mar Salmuera Subterránea 	10 – 250 400 Hasta 50000 Varía ampliamente
Mg ²⁺	– Dulce – De mar – Salmuera	1-100 1200 Algunos miles de ppm
CI	 Dulce De mar Salmuera 	10 – 250 18000 – 21000 Hasta 220000
HCO ₃ ⁻	DulceDe mar	50 – 350 100
SO4 ²⁻	 Dulce De mar Salmuera 	2 – 150 3000 Hasta 200000
NO ₃	 En general De mar Subterránea contaminada 	0,1 – 10 <1 <10 200 - 1000

 Tabla 2. Concentración de especies según el tipo de agua (Custodio y Llamas, 1976)

2.2.3. Fenómenos modificadores de la composición química de las aguas subterráneas

Una vez incorporados los constituyentes químicos al agua subterránea, ésta adquiere una composición química determinada que sin embargo, no se mantiene invariable durante el recorrido del agua, la variación de la composición química del agua en su recorrido dependerá del tipo e intensidad de los procesos hidrogeoquímicos a la que ésta esté sometida, de la posible simultaneidad de los mismos y más frecuentemente, del orden de actuación de aquellos procesos en el espacio y en el tiempo. Estos procesos o fenómenos modificadores de la composición química de las aguas son explicados brevemente a continuación (Porras *et al.*, 1985).

2.2.3.1. Intercambio iónico

Es el proceso por el cual los iones unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales cargados situados en la superficie de un sólido, son intercambiados por iones de cargas parecidas con el cual el sólido está en contacto en solución (Weber, 2003). Según Porras *et al.* (1985) el intercambio iónico está relacionado con procesos de adsorción en arcillas; por su parte, Custodio y Llamas (1976) señalan que el proceso de intercambio iónico afecta principalmente a los cationes Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺, mientras que el K⁺ y el NH₄⁺ tienden a ser fijados irreversiblemente.

2.2.3.2. Reacciones de oxidación-reducción

Numerosos elementos poseen más de un estado de oxidación a los que van ligados parámetros fisicoquímicos tales como pH y conductividad eléctrica, que rigen los cambios de solubilidad al momento de formar compuestos. En este sentido, reacciones en las que se producen cambios en el estado de oxidación, pueden modificar la composición química del agua y facilitar, la solubilización o precipitación de diferentes elementos, como por ejemplo la solubilización de Fe y Mg, que pueden ser disueltos en medio reductores, pero en medios oxidantes precipitan (Porras *et al.*, 1985).

2.2.3.3. Reducción de sulfatos y de hierro

En ambientes reductores con contenido de materia orgánica ocurre la reducción de sulfatos a un estado inferior de oxidación generalmente a sulfuro (S²⁻), y en ocasiones a S ó $S_2O_3^{2^-}$, por medio de la acción de bacterias sulfato-reductoras que viven en el terreno, incluso a grandes profundidades. El conjunto de ecuaciones 2,3 y 4 representan las reacciones químicas simplificadas para la reducción del SO₄²⁻ y Fe (Custodio y Llamas, 1976).

 $SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$ Ecuación 2 $C + 3H_2O \rightarrow HCO_3^- + 5H^+ + 4e^-$ Ecuación 3 $Fe(OH)_3 + 3H^+ + 1e^- \rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$ Ecuación 4

2.2.3.4. Concentraciones y precipitaciones de sales minerales

Se puede generar el aumento de la concentración de una especie química en el agua subterránea por procesos de disolución como por hidrólisis, hasta alcanzar el producto de solubilidad de la sal correspondiente; así como también, puede producirse por evapotranspiración y por osmosis. La evaporación también es un proceso para concentrar especies químicas; sin embargo este proceso es significativo en acuíferos someros, en zonas de recargas y/o descargas de acuíferos ubicados en áreas con clima relativamente árido.

Es importante señalar que, con la concentración de especies químicas, se puede llegar a la precipitación de sales, conforme se va alcanzado el producto de solubilidad de las mismas. La primera sal que suele precipitar es el CaCO₃, posteriormente pero con mayor dificultad el CaSO₄ (Porras *et al.*, 1985).

2.2.3.5. Mezcla de aguas

Lagos y ríos son sistemas importantes que proporcionan un flujo de agua dulce a los sistemas de aguas subterráneas, pudiendo llegar a controlar la composición química de las mismas; en este sentido, el efecto del ión común genera el aumento de concentración de iones, pudiéndose alcanzar el producto de

solubilidad y por lo tanto la precipitación de ciertas sales como el CaCO₃ (Porras *et al.*, 1985).

2.2.4. Parámetros fisicoquímicos que controlan la movilidad de las especies de las aguas subterráneas

De lo expuesto anteriormente, se destaca que las aguas subterráneas constituyen un sistema dinámico, que no solo se ve afectado por procesos o fenómenos hidrogeoquímicos, sino también por parámetros fisicoquímicos, a saber: temperatura, conductividad eléctrica, pH y oxígeno disuelto, que controlan su composición, que a continuación serán brevemente explicados.

2.2.4.1. Temperatura

La temperatura en aguas subterráneas es poco variable y responde a la media anual de las temperaturas atmosféricas de cada región, sin embargo, a profundidad dependerá del gradiente geotérmico (Collazo y Montaño, 2012). Según Porras *et al.* (1985) la distribución espacial de temperaturas en un acuífero dependerá de la conductividad térmica, de la relación longitud/profundidad de la cuenca y además, de la distribución de la temperatura ambiente respecto a las zonas de recarga y descarga.

2.2.4.2. Conductividad eléctrica

Es la capacidad que tienen las sales inorgánicas en solución el agua para conducir la corriente eléctrica. Aumenta a medida que incremente la cantidad de iones disueltos. Su importancia se basa en que se mide muy fácilmente e indica un valor aproximado de la salinidad del agua (Sánchez, 2004).

El valor de la conductividad eléctrica del agua pura es alrededor de 0,05 μ S/cm (Hem, 1985). Para el agua de uso doméstico, debe estar comprendida entre 500 y 1.000 μ S/cm, si es superior a 1.000 μ S/cm no es apta para el consumo, mientras que las aguas con conductividades mayor a 2.000 μ S/cm se consideran no utilizables para el riego (Custodio y Llamas, 1976).

2.2.4.3. pH

El pH o la actividad de iones hidrógeno es un parámetro fisicoquímico que indica, a una temperatura dada, la intensidad de las características ácidas o básicas del agua. Se define matemáticamente como el logaritmo negativo de la actividad de iones hidrógeno (APHA, 1995). Porras *et al.* (1985) señala que el pH en aguas naturales oscila comúnmente entre 6,5 y 8.

2.2.4.4. Oxígeno disuelto

Los niveles de oxígeno disuelto en las aguas naturales dependen de las actividades físicas, químicas y bioquímicas que se desarrollan en los cuerpos de agua. Es un indicador de contaminación en las aguas, ya que generalmente concentraciones bajas de oxígeno disuelto pueden encontrarse en áreas, por ejemplo, asociados a vertidos residuales, donde la materia orgánica presente en las aguas subterráneas consumirá oxígeno durante su descomposición (APHA, 1995).

2.2.5. Factores que controlan la composición química de las aguas subterráneas

Los procesos hidrogeoquímicos son los responsables de la composición química de las aguas subterráneas, estos a su vez dependen de factores tales como la litología, clima, geomorfología del terreno.

2.2.5.1. Litología

La litología determina, por lo general, las facies hidrogeoquímicas dominantes en una región determinada, es decir, el tipo de agua. (Fagundo, 2007). Esto es como consecuencia de la infiltración de las aguas a través del medio poroso o fracturado que las contiene, que permite la disolución de materia mineral. Generalmente son afectadas las sales que contienen como iones Cl⁻ y SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺, debido a que se encuentran débilmente retenidas en la estructura cristalina (Fetter, 1994).

2.2.5.2. Clima

El clima interviene de forma activa en época de lluvia, en la disolución de los minerales de las rocas, permitiendo por medio de la infiltración, el transporte de especies químicas, hasta los acuíferos donde están contenidas las aguas subterráneas. En las épocas del año donde la evapotranspiración potencial es mayor que la pluviometría no ocurre la entrada de agua al acuífero y las sales aportadas por las lluvias son acumuladas en el suelo. Por el contrario, en la época húmeda, ocurre la recarga de acuíferos, 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 sequia (Custodio y Llamas, 1976).

2.2.5.3. Geomorfología del terreno

Los factores de tipo geomorfológico, tales como, el escarpe de los macizos, el tipo de vegetación, el grado de erosión de los terrenos y la naturaleza de las propias formas de relieve condicionan como será la circulación del agua subterránea y superficial, así como, la distribución de las áreas de recarga y descarga (Custodio y Llamas, 1976). El área de recarga, en un flujo local, corresponde a un alto topográfico, mientras que el área de descarga está en un bajo topográfico (Fetter, 1994).

2.2.5.4. Actividad antrópica

Los contaminantes de los acuíferos raramente se producen de forma natural y espontanea, éstas son consecuencia de las distintas actividades desarrolladas por el ser humano en la superficie, a saber: actividades agrícolas, ganaderas, industriales, y disposición de rellenos sanitarios, entre otros, modifican la composición de las especies químicas presentes en las aguas subterráneas, incorporando materiales orgánicos e inorgánicos donde destaca el ión nitrato como un indicador de contaminación, que por infiltración pueden llegar a los acuíferos (Custodio y Llamas, 1976).

2.2.6. Clasificación de las aguas subterráneas

Las aguas subterráneas pueden ser clasificadas atendiendo a su origen, a su composición química y a las concentraciones de los sólidos disueltos totales (SDT).

2.2.6.1. Por su origen y tiempo de contacto con el acuífero

- Aguas vadosas o meteóricas o recientes: se refieren a aquellas que fueron incluidas recientemente en la circulación atmosférica. Prácticamente, toda el agua de la tierra es meteórica, pero sólo se considera como tal la que actualmente interviene en el ciclo y no la que accidentalmente ha sido separada del mismo. Presentan una composición isotópica similar a la del agua de lluvia, y su composición está influida principalmente por la del agua de infiltración y la del material de acuífero (Custodio y Llamas, 1976).
- Aguas fósiles o connatas: según Custodio y Llamas (1976), son aquellas que han sido almacenadas en el interior de acuíferos confinados y que a su vez durante un largo periodo de tiempo no han formado parte del ciclo hidrológico, una de sus características principales es su elevada concentración de sales, como consecuencia de su largo tiempo de contacto con el terreno.
- Aguas juveniles: este tipo de agua se forma como resultado de procesos magmáticos y una de sus características principales es que nunca han estado en contacto con la superficie (White, 1957).
- Aguas marinas: corresponden a las aguas de mar que han invadido recientemente sedimentos costeros y que presentan una composición química equivalente a la del mar en cuanto a composición isotópica pero quizás con mayor dureza (Custodio y Llamas, 1976).
- Aguas minerales: estas aguas tienen como característica principal concentraciones notables o grandes de sales solubles en comparación a aguas de tipo meteóricas, están relacionadas con fenómenos magmáticos

profundos, por lo que muchas veces son termales y por esta razón tienen gran cantidad de sales solubles (White, 1957).

 Las aguas metamórficas: White (1957) señala que son aquellas que se encuentran asociadas a las rocas durante su metamorfismo, presentan elevadas concentraciones de CO₂ de combinación, l⁻ y B, así como también bajas concentraciones de Cl⁻ en relación al agua de mar. Por su parte Custodio y Llamas (1976) las define como aquellas desprendidas de sedimentos en procesos de metamorfismo.

2.2.6.2. Según los sólidos disueltos totales (SDT)

Hem (1985) clasificó las aguas subterráneas atendiendo la concentración en mg/L de los sólidos disueltos totales (SDT), agrupándolos en diferentes tipos tales como, salmueras, para aquellas aguas con salinidades mayores que el promedio del agua del mar y con concentraciones de los SDT mayor de 35.000 mg/L; a aquellas aguas con concentraciones entre 10.000 y 35.000 mg/L, en sólidos disueltos totales, las denominó salinas, las salobres con concentraciones entre 10.000 y 1000 mg/L; mientras que las dulces son aquellas cuyos valores de concentración de SDT son menores que 1.000 mg/L.

2.2.6.3. Clasificación de las aguas según su dureza

En la Tabla 3 se muestra la clasificación de las aguas atendiendo a su dureza. Esta es definida como la concentración de compuestos minerales que hay en una determinada cantidad de agua, expresada en forma de CaCO₃.

Tabla S. Clasificación de las aguas atendiendo a su dureza (Davis y De Wiest, 1971)			
Tipo de Agua	Dureza (mg/L CaCO ₃)		
Agua blanda	0 - 60		
Agua moderadamente dura	61 – 120		
Agua dura	121 – 180		
Agua muy dura	>180		

 Tabla 3. Clasificación de las aguas atendiendo a su dureza (Davis y De Wiest, 1971)

2.2.6.4. Clasificación de las aguas de acuerdo a sus usos dentro del Marco legal de la calidad de agua para Venezuela

A los fines de orientar el uso o reuso del agua, así como para clasificar los cuerpos de agua, se establecen los criterios de calidad atendiendo al Decreto 883, publicado en Gaceta Oficial de la República de Venezuela Nº 5.021 Extraordinario, de fecha 11 de octubre de 1995. Los usos asociados a las aguas están definidos según la calidad que poseen las mismas. En ese sentido, en la tabla 4 se presenta la clasificación de las aguas según esta norma, contenido en el artículo 3 del Decreto señalado.

Tabla 4. Descripción de las aguas según su tipo atendiendo al Decreto 883 (Gaceta Oficial N°5021, 1995)

Tipo						
de	Descripción de aguas					
agua						
	Estas	s aguas están destinadas al uso doméstico y al uso industrial que requiera				
	de agua potable, siempre que ésta forme parte de un producto o sub-pro					
	destii	nado al consumo humano o que entre en contacto con él (ver tabla 4 para				
	valor	es de referencia). Este tipo de aguas es clasificado a su vez en 3 subtipos				
1	1 ^	Desde el punto de vista sanitario pueden ser utilizadas de manera potable,				
	IA	simplemente al añadir desinfectantes.				
	10	Desde el punto de vista sanitario pueden ser reutilizadas de manera				
	Т	potable, mediante tratamientos de coagulación, filtración y cloración.				
	Desde el punto de vista sanitario pueden ser reutilizadas de maner					
	potable, por procesos no convencionales de potabilización.					
	Son a	aguas destinadas a fines agropecuarios, que a su vez son divididas en dos				
	subti	pos				
2	2A	Aguas de riego para productos de consumo humano.				
	2B	Aguas de riego para productos de consumo no humano, con fines				
pecuarios.						
3	Son aguas marinas destinadas a la cría y explotación de moluscos consumidos					
5	en crudo.					
	Agua	s destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y				
de subsistencia. Este tipo a su vez se divide en:						
-	4A	Aguas aptas para el contacto humano total				
	4B	Aguas aptas para el contacto humano parcial				
5	Aguas para uso industrial que no requieran ser potables.					
6	Aguas utilizadas a navegación y generación de energía.					

En la tabla 5 se presentan los intervalos máximos de referencia para los parámetros establecidos para las aguas según el artículo 4 de esta norma.

Especie/Derémetre	Límites de	Límites de
Especie/ Parametro	1A y 1B	2A y 2B
Bario total	1,0 mg/L	1,0 mg/L
Boro		0,75 mg/L
Cloruros	600 mg/L	
Cobre		0,2 mg/L
Cobre total	1,0 mg/L	
Dureza, expresada como CaCO3	500 mg/L	
Eluoruro	Menor de	Menor de
	1,7 mg/L	1,7 mg/L
Litio		5,0 mg/L
Níquel		0,5 mg/L
Nitrato	44 mg/L	
рН	6,0-8,5	6,0-8,5
SDT	1500 mg/L	3000 mg/L
Sodio	200 mg/L	
Sulfatos	400 mg/L	

Tabla 5. Parámetros establecidos para las aguas. Tomado del Decreto Presidencial 883 (*Gaceta Oficial N°5021, 1995*)

2.3. Representaciones gráficas y diagramas

Las técnicas de representación gráfica de los análisis químicos permiten obtener una visualización simple y completa de una serie de datos de composición y características químicas en los estudios de aguas subterráneas. Son múltiples los diagramas desarrollados para este fin; sin embargo, destacan el diagrama tipo Piper y las figuras de Stiff. Seguidamente son definidas cada una de estas herramientas.

2.3.1. Diagrama de Piper

La clasificación química del agua subterránea, puede también ser realizada mediante una representación gráfica denominada el diagrama de Piper (figura 3). Los diagramas triangulares consisten en la representación de un triángulo

equilátero donde cada uno de los vértices de un triangulo representa el 100 % de la concentración de un catión u anión en meq/L (Piper, 1994).

Según Gómez *et al.* (2009) Se trata de un diagrama triangular compuesto que está constituido por dos triángulos equiláteros en los que se representan, respectivamente, la composición aniónica y catiónica del agua de interés, y un campo romboidal central en que se representa la composición del agua deducida a partir de los aniones y cationes.



Figura 3. Diagrama de Piper para la clasificación química de las aguas (Fernández, 2008)

2.3.2. Figuras de Sitff

Por otro lado los diagramas de Stiff permiten visualizar a primera vista, la salinidad y diferencias entre varias muestras de agua. Consta principalmente de tres (3) o cuatro (4) ejes paralelos isoespaciados y cortados por una recta perpendicular en el centro del diagrama, la cual representa el origen. Cada recta hará las veces de un eje donde su longitud dependerá de la escala para la concentración de los iones, estas concentraciones se indican en porcentaje de meq/L. La unión de todos los segmentos como se observa en la figura 4 genera un polígono (Fernández, 2008).



Figura 4. Diagrama de Stiff (Fetter, 1994)

2.4. Antecedentes

Seguidamente son citadas una serie de referencias tanto nacionales, como internacionales, referidas a estudios hidrogeoquímicos, con el propósito de visualizar el estado actual de esta área del conocimiento.

2.4.1. Internacionales

En el ámbito internacional, Rajamohan y Elango (2004) realizaron el estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas pertenecientes a las cuencas de los ríos Palar y Cheyyar ubicados en la ciudad de Tamil-Nadu en el Sur de la India, con el objetivo de identificar los proceso hidrogeoquímicos y su relación con la composición química de las aguas subterráneas de la zona. Los autores seleccionaron los pozos de muestreo de tal manera que representaran diferentes formaciones geológicas de la zona. Los autores captaron las muestras de aguas subterráneas una vez al mes en un muestreo de 43 pozos. En total, se tomaron alrededor de 660 muestras de agua subterránea. Rajamohan y Elango (2004) realizaron el análisis químico atendiendo al procedimiento dado en APHA (1995).

En general, a través de esta investigación se logró evidenciar la utilidad de relaciones interiónicas para determinar los procesos y factores que controlan la composición química de las aguas subterráneas de una determinada zona. Los resultados obtenidos de esta investigación arrojaron que la cuenca de los ríos Palar y Cheyyar están fuertemente influenciados por la interacción del agua con la roca, la disolución y la deposición de carbonato y minerales de silicato, intercambio iónico y la interacción del agua superficial.

Monjerezi *et al.* (2011) realizaron un estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas pertenecientes a un área del valle del Río Shire, en Malawi. Con el objetivo de comprender los procesos hidrogeoquímicos que controlan la variación espacial de la composición química del agua subterránea, a fin de determinar la relación entre la composición química de las aguas subterráneas y la geología de dicha zona. Para el logro de este objetivo los autores analizaron 247 muestras de

aguas a las que les midieron los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad eléctrica y temperatura; asimismo determinaron la concentración de las especies químicas Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CI^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y sílice disuelta (SiO₂), además de sólidos totales disueltos (SDT). En general, a través de esta investigación se evidenció que el carácter químico en la zona es extremadamente variable, debido a factores como la meteorización de aluminosilicatos por percolación del agua sobresaturada de CO_2 y el bajo contenido de sólidos disueltos totales.

Sheikny *et al.* (2014) realizaron un estudio geoquímico de las aguas subterráneas pertenecientes a Amol-Babol, una llanura ubicada en el Norte de Irán, con el objetivo de identificar los procesos y factores geoquímicos que controlan la química de las aguas subterráneas de la zona. En este estudio se captaron 306 muestras de aguas subterráneas y se determinaron las especies químicas Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ y HCO₃⁻. Los resultados obtenidos a través de las relaciones iónicas y el diagrama de Gibbs muestran que los procesos de interacción agua-roca, seguido del proceso de intercambio catiónico, y la disolución de minerales de carbonato y silicato han influido en la química del agua subterránea en el área de estudio.

Los autores identificaron tres facies hidrogeoquímicas, a saber: bicarbonatadas cálcicas (Ca^{2+} — HCO_3^{-}), corresponden a la facies hidrogeoquímica dominante al cubrir la mayor parte del área de estudio, bicarbonatadas sódicas-cálcicas ($Na^{+}-Ca^{2+}$ — HCO_3^{-}) y/o cloruradas sódicas ($Na^{+}-CI^{-}$). Sheikny *et al.* (2014) señalan que la concentración excesiva de Na^{+} podría ser debido a la erosión de las rocas de silicato en los lados Sur y Oeste de la llanura, mientras que el factor climático por medio de la evaporación controla la concentración de CI^{-} en la zona de estudio.

Krishna *et al.* (2014) evaluaron la calidad química de las aguas subterráneas presentes en Anna Nagar ubicadas en la ciudad de Chennai al Este de la India,

donde el agua subterránea es la única fuente de agua para uso domestico. Los investigadores captaron 24 muestras de aguas subterráneas a las cuales les determinaron las especies químicas Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ y HCO₃⁻. Los resultados obtenidos a través del diagrama de Piper indican que las muestras de aguas subterráneas son del tipo cloruradas sódicas (Na⁺—Cl⁻) y tipo cloruradas cálcicas-magnésicas.

Los autores se basaron en el índice de calidad del agua (ICA) para clasificar el 80% de las muestras estudiadas en adecuadas para uso potable. A su vez, los autores identificaron a través del diagrama de Gibbs que los principales procesos y factores modificadores de la composición química de las aguas subterráneas estudiadas son el proceso de interacción agua-roca, y el factor climático el cual opera por medio de la evaporación.

Venkatramanan *et al.* (2015) realizaron la caracterización geoquímica de las aguas subterráneas para uso potable y de riego en Daecheon en ciudad de Ulsan, Corea. En este estudio se captaron 40 muestras de aguas subterráneas y se determinaron las especies químicas Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ y HCO₃⁻. Las muestras estudiadas fueron clasificadas atendiendo a los parámetros SAR (sodium absorption ratio), RSC (residual sodium carbonate), TH (dureza), IS (índice de saturación mineral); así como a través de la identificación de facies hidrogeoquímicas mediante el Diagrama de Piper, esto a fin de identificar el posible uso de las mismas.

Los investigadores concluyeron que las aguas subterráneas pertenecientes al área central de la zona de estudio no son aptas para el uso potable, y a su vez las muestras localizadas al Oeste de la zona de estudio no son aptas para las actividades de riego. El tipo de agua dominante es bicarbonatada cálcica (Ca²⁺— HCO₃⁻) y la composición química de estas aguas está controlada por el proceso de interacción agua-roca.
2.4.2. Nacionales

Ayala (2006), estudió hidrogeoquímicamente 36 muestras de aguas subterráneas captadas por el Ministerio del Ambiente (MINAMB) en el Estado Falcón, específicamente en la región de Santa Ana en la Península de Paraguaná, con el propósito de determinar los procesos y factores que influyen en la calidad química de las aguas subterráneas contenidas en la cuenca de la zona.

Los resultados obtenidos por Ayala (2006) mediante el análisis químico y el empleo de las técnicas analíticas apropiadas para determinar las especies químicas Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ y sílice disuelta (SiO₂), le permitió identificar tres tipos de aguas, a saber: cloruradas sódicas (Na⁺—Cl⁻), cloruradas cálcicas (Ca²⁺—Cl⁻) y/o magnésicas (Mg²⁺—Cl⁻) y bicarbonatadas cálcicas (Ca²⁺—HCO₃⁻) y/o magnésicas (Mg²⁺—HCO₃⁻); asimismo, determinó que la composición química de las aguas subterráneas de la región de Santa Ana está principalmente controlada por los procesos de interacción agua-roca que incluyen reacciones de hidrólisis e intercambio catiónico; mientras que los factores determinantes son la evaporación que conlleva al proceso de precipitación y disolución de sales y la posible influencia de aguas marinas.

Por su parte, Jiménez (2009) realizó la determinación de las especies químicas Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ y sílice disuelta expresada como SiO₂, en 31 muestras de aguas subterráneas, correspondientes al sector Sur-Central del Área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, con la finalidad de evaluar la calidad química de estas aguas subterráneas.

Para la cuantificación de las concentraciones de las especies químicas mayoritarias, el autor utilizó diferentes técnicas analíticas, tales como cromatografía iónica. Los datos obtenidos fueron analizados a través del uso de diferentes herramientas gráficas, entre los que se incluyen los diagramas de Piper, cajas gráficas y distribución espacial, entre otras. Jiménez obtuvo como resultado que el 78% de las muestras de aljibes corresponden a aguas del tipo Ca²⁺-HCO₃⁻,

mientras que un 11% son Na⁺-K⁺-HCO₃⁻ y el resto corresponden al tipo Na⁺-SO₄²⁻ y K⁺-SO₄²⁻. La composición de las aguas posiblemente esté controlada por diversos factores, entre los que se encuentran la interacción agua—roca, a través del proceso de intercambio iónico; así como la precipitación atmosférica y actividades antrópicas. Esta última posiblemente esté afectando sectores particulares del área de estudio.

En cuanto a la calidad química, atendiendo al decreto 883 (Gaceta Oficial Nº 5021, 1985) el 93,5% de las muestras analizadas entran en la clasificación de buena a excelente, que pueden ser usadas para cualquier actividad; mientras que, el 6,5% correspondiente a dos muestras que están por debajo de la clasificación de buenas, es probable que tengan una mayor influencia de las actividades agrícolas, ganaderas e industriales de la región.

Entre los estudios realizados en acuíferos afectados por la explotación de forma intensiva sin ninguna estrategia y/o plan de manejo se puede citar el realizado por Biondo y Esteves (2010) quienes realizaron una evaluación hidrogeológica de las reservas de agua subterránea de la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay en el Estado Aragua, con el propósito de conocer la situación real del acuífero a partir de 2 pozos de recuperación distribuidos en la zona de estudio. Biondo y Esteves (2010) identificaron la presencia de dos tipos de acuíferos, uno de régimen libre ubicado hacia el Sur de la zona abarcando sectores como La Majada I, Mucura I, Mucura II, Santa María, Tamborón, Casa Blanca; y otro de régimen semiconfinado ubicado hacia el Nor-Oeste sectores El Mahoma, Turagua y Castillito. A partir de la morfología de la superficie piezométrica, los autores determinaron que la dirección de flujo de las aguas subterráneas es en sentido Nor-Oeste, siendo ésta la misma dirección en la cual la permeabilidad aumenta.

Asimismo, Kutos (2012) realizó un estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas de la cuenca de la Laguna Taigüaigüay, Municipio Zamora, Estado Aragua, con la finalidad de determinar su calidad química de dichas aguas. Para el

logro de este objetivo, este autor analizó 18 muestras de aguas captadas en pozos de bombeo. Las técnicas utilizadas en este estudio para realizar las determinaciones fueron la titulación potenciométrica, mediante el método de Gran, que permitió conocer la concentración del anión HCO₃⁻, la espectroscopia de emisión y absorción atómica de llama, que conllevo a obtener los valores de Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺; la espectrofotometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP), técnica que evaluó la concentración de los metales traza Li, B, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr y Ba; y la cromatografía iónica, que permitió determinar las concentraciones de Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻.

De igual manera, utilizó los diagramas de Piper para identificar la presencia de dos tipos de aguas, a saber: $Ca^{2+}-Na^+-HCO_3^--Cl^-$, ubicadas al Este, cerca de la zona de recarga y $Ca^{2+}-Mg^{2+}-HCO_3^--Cl^-$, en el Oeste, más distante de la zona de recarga. Asimismo, este autor indica que el 67% de las muestras de agua no pueden estar disponibles para el uso doméstico según lo establecido por el Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995) debido a los altos valores de concentración de iones NO_3^- presente en las aguas, como consecuencia del uso intensivo de fertilizantes en las actividades agrícolas.

Escalona y Marrero (2013) realizaron un estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas pertenecientes a las zonas Guacuripia-El Palmar, Estado Bolívar. En esta zona los autores caracterizaron geoquímicamente 17 pozos de agua subterránea y captaron dos muestras de aguas superficiales. Con la finalidad de establecer posibles orígenes de formación y acumulación de las mismas, mediante la determinación de la concentración de las especies químicas mayoritarias Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ y HCO₃⁻.

Los resultados obtenidos por los autores mediante el análisis químico y el empleo de las técnicas analíticas apropiadas para determinar las especies químicas antes mencionadas, les permitió identificar cuatro tipos principales de agua, a saber: cloruradas sódicas (Na⁺—Cl⁻), cloruradas magnésicas (Mg²⁺—Cl⁻) y/o cálcicas

 $(Ca^{2+}-CI^{-})$, bicarbonatadas sódicas $(Na^{+}-HCO_{3}^{-})$ y bicarbonatadas magnésicas $(Mg^{2+}-HCO_{3}^{-})$ y/o cálcicas $(Ca^{2+}-HCO_{3}^{-})$; mientras que a partir de las figuras de Stiff, identificaron dos tipos de aguas, unas de origen fósil (principalmente asociadas a las aguas cloruradas sódicas) y otras de origen meteórico.

Mateus (2015) realizó un estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas pertenecientes a la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay, Estado Aragua. Para ello, determinó la concentración de las especies químicas Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ y HCO₃⁻ en 26 muestras de aguas captadas en 25 pozos de agua subterráneas y 1 proveniente de agua superficial. Dicho autor determinó la presencia de 3 facies hidrogeoquímicas, a saber: sulfatadas-cloruradas cálcicas-magnésicas (SO₄²⁻-Cl⁻— Ca²⁺-Mg²⁺), bicarbonatadas cálcicas-magnésicas (Ca²⁺-Mg²⁺— HCO₃⁻), y sulfatadas-cloruradas sódicas-potásicas (SO₄²⁻-Cl⁻— Na⁺-K⁺). Este autor señala que la composición química de estas aguas está controlada por los procesos de interacción agua-roca, mediante la disolución de minerales carbonatados como calcita y dolomita; aunado a la hidrólisis de silicatos.

2.5. Descripción del área de estudio

En esta sección se presentan las características más resaltantes de la zona de estudio, realizando una breve descripción de su ubicación geográfica, clima, vegetación, suelos, hidrología, y marco geológico regional y local.

2.5.1. Ubicación y superficie

La zona de estudio corresponde al Municipio José Ángel Lamas, del Estado Aragua, delimitado por las coordenadas 67°31'12" y 67°26'22" longitud Oeste y 10°11'60" y 10°07'11" de latitud Norte cuya superficie aproximada es de 20 km².

En la figura 5, se muestra la ubicación relativa de la zona de estudio.



Figura 5. Mapa modificado de la ubicación de la zona de estudio (Kutos, 2012)

2.5.2. Geología regional

La zona de estudio está ubicada en un cinturón de montañas que presenta una amplia subdivisión de terrenos septentrionales y meridionales; en el primero predominan rocas metasedimentarias y en el último las rocas metavolcánicas (Olivar y Pedrique, 2006). Por su parte, Menéndez (1966) y Bell (1968) subdividen la región en cuatro fajas tectónicas (figura 6), el terreno septentrional metasedimentario comprende las fajas de la Cordillera de la Costa, Caucagua-El Tinaco y Paracotos y el meridional la faja de Villa de cura.

Por su parte Menéndez (1966) caracterizó las cuatro fajas tectónicas de Norte a Sur, de la siguiente forma:

a) La Faja de la Cordillera de la Costa, compuesta por rocas metasedimentarias de bajo grado metamórfico (hasta el grado del almandino) en el núcleo de la cordillera, de edad Jurásico-Cretáceo inferior, limitado al Sur por el sistema de falla de La Victoria (anticlinorios), en cuyos núcleos aflora localmente el basamento de la cordillera.

- b) La Faja Caucagua-El Tinaco que consta de una secuencia volcánicosedimentario de edad Cretácea, ligeramente metamorfizada, que suprayacen a bloques dispersos de basamento. Se caracteriza por los pliegues abiertos y los buzamientos suaves, pero afectados por un intenso tectonismo y aloctonía de bloques. Está limitada al Sur por la falla de Santa Rosa.
- c) La Faja de Paracotos, limitada por las fallas de Santa Rosa y Agua-Fría, que constan en un homoclinal de buzamiento Sur, compuesto por capas de la Formación Paracotos.
- d) El Bloque de Villa de Cura, compuesto por rocas volcánicas y (ocasionalmente) sedimentarias metamorfizadas, cuyo origen se ubica al Norte de la Cordillera y que parece haberse deslizado hacia el Sur durante el Maestrichtiense. Hacia el Sur, está limitado por la falla de Cantagallo, en contacto con una serie de sedimentos de edad Cretáceo-Terciario inferior, que a su vez se hallan sobrecorridos por encima de sedimentos terciarios jóvenes, a consecuencia de un sistema de corrimientos frontales.



Figura 6. Fajas tectónicas de la Cadena Caribe Central (CECPV, 2011)

Desde el punto de vista regional, en el Estado Aragua están presentes las principales unidades litodémicas pertenecientes a las fajas de la Cordillera de la Costa, a saber: Filita de Tucutunemo, Esquisto de Las Mercedes, Complejo El Tinaco, Esquisto de las Brisas, Filita de Paracotos, Metalava de Los Naranjos, Metalava de Tiara, Complejo Ofiolítico de Loma de Hierro y el Complejo El Ocumo. Sin embargo las unidades litodémicas que afloran en la zona de estudio son las cuatro primeras mencionadas; por ello serán descritas en el contexto de la geología local (Kutos, 2012).

Por otra parte, el Municipio José Ángel Lamas está ubicado en un aluvión de edad Cuaternaria, el aluvión está constituido por capas de sedimentos permeables, semipermeables e impermeables de composición mineralógica heterogénea, como consecuencia de las diferentes unidades litológicas principalmente metamórficas presentes en la zona (Alvarado, 1989).

La zona de estudio está limitada al Norte por el Sistema de Fallas del Río Guárico y al Sur por el Sistema de Fallas de La Victoria, formando parte principalmente de la Napa Caucagua-El Tinaco (Molina 2006), cuyos sistemas de fallas son de componente transcurrente dextral (figura 7).También cabe resaltar que la zona de estudio forma parte de la Napa de Loma de Hierro.



Figura 7. Fallas activas de la zona de estudio, tomado de Biondo y Esteves (2010)

2.5.3. Geología local

En la figura 8, se observa el aluvión de edad de Pleistoceno a Holoceno y los afloramientos presentes a lo largo de la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay. Las unidades presentes en la zona de estudio están compuestas principalmente por rocas metasedimentarias, corresponden a la Filita Tucutunemo, Complejo El Tinaco y Esquisto las Brisas.



Figura 8. Mapa geológico de la zona de estudio (modificado de Hackley et al., 2006)

A continuación son realizadas las descripciones de las principales unidades litológicas:

2.5.3.1. Filita Tucutunemo

Fue introducida por Shagam (1960) para designar una secuencia de rocas metasedimentarias constituida por filitas carbonáceas arenosas que varían a meta-areniscas y limolitas cuarzo feldespáticas, encontrándose también cantidades menores de areniscas de grano grueso y conglomerados cuarzo-calcáreos y una zona discontinúa pero prominente de caliza cristalina negra, de grano fino, asociada a un conglomerado calcáreo, aparecen además algunas capas delgadas de toba básica afanítica.

Esta unidad presenta su localidad tipo en el río Tucutunemo y colinas adyacentes al Este de Villa de Cura, Estado Aragua. De acuerdo con González (1972) la Filita Tucutunemo se extiende de Este a Oeste, desde la región de Los Teques-Cúa en el Estado Miranda, hasta la región de Tinaquillo en el Estado Cojedes, atravesando parte de los estados Aragua y Guárico. Inicialmente fue considerada de edad Cretácico, pero Benjamini *et al.* (1986) en estudios posteriores le asignan una edad Paleozoico Tardío (Pérmico) que es aceptada por otros autores hasta que haya disponible mayor información.

2.5.3.2. Complejo El Tinaco

Está designada como rocas sedimentarias metamorfizadas muy plegadas, expuestas entre Tinaquillo, San Carlos y El Pao, Estado Cojedes. Se describe como "gneises hornabléndicos y rocas asociadas". Su edad se considera del Cretácico Tardío, posiblemente Albiense. Estas rocas de basamento son posibles equivalentes de los gneises de Peña de Mora y Sabastopol y de rocas similares expuestas al Oeste de la Laguna de Taigüaigüay (CECPV, 2011).

En el mismo orden de ideas, Grande (1995) establece que el Complejo El Tinaco está representado por la Metadiorita de la Guacamaya, considerada esta asociación ígnea mucho más antigua que la edad Paleozoica, quizás hasta de edad Arqueano. Es posible que en parte, el Complejo El Tinaco sea un bloque

tectónico del Complejo de Supamo emplazado tectónicamente en la megasutura Paleozoica.

2.5.3.3. Esquisto Las Brisas

Aguerrevere y Zuloaga (1937) mencionan un metaconglomerado arcósico. Dengo (1951) observa que la mayor parte de la formación, está constituida por esquisto cuarzo-micáceo, en el que se incluye gneis microclínico, esquistos granatíferos, cuarcitas y calizas. Smith (1952), divide la formación en dos miembros: miembro inferior, constituido por gneises y esquistos microclínicos conglomeráticos y miembro superior, formado casi enteramente por esquistos sericíticos. La localidad tipo está situada unos 4 km al Sur de El Valle, en la carretera que va desde Coche hacia el embalse de La Mariposa, actual Distrito Capital. De edad Jurásico-Cretácico (Navarro *et al.,* 1988).

2.5.3.4. Esquisto Las Mercedes

Introducida por Aguerreverre y Zuloaga (1937), quienes proponen el nombre de Esquistos de Las Mercedes para identificar a esta unidad litológica formada por esquistos cuarzo – muscovítico – calcítico – grafitoso con intercalaciones de mármol grafitoso en forma de lentes.

Esta unidad se encuentra en toda la extensión y en los flancos del macizo central de la Cordillera de la Costa, entre Carenero, estado Miranda hasta el estado Cojedes. De acuerdo a NAVARRO *et al.* (1988), estiman una edad para los esquistos de Las Mercedes de Jurásico medio hasta el Cretácico Tardío.

2.5.4. Geografía física

A continuación se describen las principales características físicas y geomorfológicas de la zona de estudio.

2.5.4.1. Clima

Los datos climatológicos de precipitación, corresponden al período comprendido entre los años 1971 y 1991 de la estación Santa Cruz Edafológica y la estación El Cortijo; los suministró el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología (INAMEH). La estación Santa Cruz Edafológica se ubica al Norte de la zona de estudio, con coordenadas geográficas de 10°10'00" N y 67°29'15"W y la estación El Cortijo al Sur cuyas coordenadas son 10°04'53"N y 67°25'05" W (Biondo y Esteves, 2010). Según los datos climatológicos disponibles, la zona de estudio presenta una precipitación media anual de 950 mm.



Figura 9. Gráfico de precipitación media mensual, período 1971-1991 (Biondo y Estévez, 2010)

En la figura 9, se observa que la precipitación se distribuye en dos períodos, uno de lluvia que abarca desde el mes de abril hasta el mes de noviembre y otro de sequía que comienza en diciembre y finaliza en marzo. Se registran valores superiores en agosto con un máximo de 160 mm y valores inferiores en enero y febrero, inferiores a 5 mm. En cuanto a la temperatura, Olivar y Pedrique (2006) registran en la estación El Cortijo una temperatura media anual de 25,1 °C; mientras que la evaporación media anual alcanza valores promedios de 2.229,5 mm. Los autores indican que el período de mayor evaporación corresponde a los meses de Enero a Abril.

2.5.4.2. Vegetación

Según Olivar y Pedrique (2006), la vegetación natural ha sido intervenida o eliminada en la mayor parte del área de estudio, para dar paso a las actividades agrícolas, las cuales han estado localizadas principalmente en el fondo de valle y en el piedemonte, subsistiendo sólo algunos remanentes más o menos degradados de la vegetación original. MARNR, (1983) indica La vegetación de la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay está determinada, en gran parte, por los cambios de humedad. Se desarrolla una gran extensión de bosques verdes a lo largo de las serranías y a menores altitudes, donde la humedad es más restringida, así como bosques semi-deciduos, deciduos, además de matorrales y espinares de sabana.

2.5.4.3. Relieve

En la figura 10 se muestran las unidades de paisajes presentes en la zona de estudio, nótese la presencia de dos tipos de paisajes, a saber: uno de piedemonte, cuyas altitudes oscilan entre los 450 y 480 m, caracterizado por poseer muy poca densidad de drenaje, está conformado por llanuras coluvio-aluviales originadas por la depositación de sedimentos finos principalmente de tamaño de granos de arcillas y arenas finas y medias de origen local provenientes de la meteorización y transporte de los altos topográficos adyacentes; y el segundo es de tipo montañoso. Este tipo de paisaje se encuentra bordeando las llanuras coluvio-aluviales conformando los altos topográficos de la zona, alcanzando altitudes de (740-924) m (Biondo y Esteves, 2010). El paisaje de montaña de la zona de estudio posee una gran densidad de drenajes con patrones principalmente dendríticos, en pocos casos subparalelos.

2.5.4.4. Suelos

En el bosque seco premontano se desarrollan suelos muy productivos. En la zona de transición entre los bosques muy secos y el piso tropical se presentan suelos fértiles. El área de la cuenca comprende tierras agropecuarias, residenciales e

industriales, con áreas deforestadas para cultivos, ganadería, urbanizaciones, barrios y zonas industriales, ocupando el área de piedemonte de ambas serranías y la llanura y valles alrededor de la laguna (Molina, 2006).



Figura 10. Mapa de unidades de paisaje (Biondo y Estévez, 2010)

2.5.4.5. Hidrología

El patrón de drenaje que presenta la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay es principalmente de tipo dendrítico, tal y como se observa en la figura 11 con una dirección de corriente orientada de manera convergente hacia la laguna, a través de los diferentes ríos y quebradas presentes en la cuenca. Igualmente se obtienen

patrones de drenajes dendríticos subparalelos en algunas zonas, así como al Sur de la Fila Tamarindo (Biondo y Estévez, 2010).



Figura 11. Patrón de drenajes de la zona de estudio (Biondo y Estévez, 2010)

El principal afluente que atraviesa al Municipio José Ángel Lamas es el río Aragua. El río Aragua se forma por la confluencia de la quebrada Macanillal y del río San Carlos. La dirección de recorrido es Este-Oeste a partir de La Victoria, con una longitud de 58 km y el área de drenaje es 360 km² (Biondo y Esteves, 2010).

2.5.5. Hidrogeología

Una provincia hidrogeológica puede ser definida como una región con características similares, en cuanto a las condiciones de ocurrencia de las aguas

subterráneas. Entre los factores que contribuyen en la definición de una provincia hidrogeológica, se destacan la conformación geológica y las características fisiográficas (Duran y Lobo, 2004). Alvarado (1989) estableció las regiones hidrogeológicas de Venezuela en cuatro grandes provincias, a saber: Andina-Vertiente Atlántica y del Caribe, Planicies Costeras, Orinoco o Llanos y Escudo Septentrional o de Guayana (figura 12).



Figura 12. Provincias hidrogeológicas de Venezuela (Alvarado, 1989)

El municipio José Ángel Lamas pertenece a la Provincia hidrológica Andina-Vertiente Atlántica y del Caribe, en el marco del Sistema Orogénico Central que incluye la cuenca del Lago de Valencia y la sub-cuenca de Maracay (figura 13). Estas provincias hidrogeológicas fueron establecidas por Alvarado (1989) 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 permeabilidad de las rocas y la calidad de las aguas.



Figura 13. Sub-provincia del Sistema Orogénico Central y Cuenca del Lago de Valencia (Alvarado, 1989)

Alvarado (1989) identifica las aguas subterráneas en la Provincia Andina-Vertiente Atlántica y del Caribe como bicarbonatadas, cloruradas y sulfatadas; además de contener a los cationes correspondientes a las aguas cálcicas, magnésicas y sódicas.

Biondo y Esteves (2010) indican que la litología de la Laguna de Taigüaigüay está compuesta por capas permeables, semipermeables e impermeables que intercambian sus posiciones verticales y varían en espesor y extensión en forma irregular, con la existencia de una mayor cantidad de material fino de tamaño de granos arcilla hacia el Nor-Este, indicando una zona impermeable en el sector de Cagua. Mientras que al Nor-Oeste, en los sectores de El Castillo y Turagua se presentan sedimentos gruesos de tamaño de granos de arena en forma grano decreciente de base a tope y grava que evidencian una mayor permeabilidad.

3. METODOLOGÍA

La metodología experimental del presente trabajo de investigación se llevó a cabo en tres (3) etapas, a saber: pre-campo, previa a la captación de muestras; campo, que abarcó la recolección de muestra y medición *in situ* de los parámetros fisicoquímicos temperatura, pH y conductividad eléctrica; y finalmente, la etapa de laboratorio, en la cual se realizó la determinación de especies químicas de interés en las muestras recolectadas incluyendo el tratamiento estadístico de los datos. En las figura 14, 16 y 17 se observa el esquema general de trabajo de las diferentes etapas, para cumplir con los objetivos propuestos. Seguidamente son realizadas las descripciones de cada una de las etapas, antes señaladas.

3.1. Etapa pre-campo

Esta etapa consistió en la búsqueda y consulta de información bibliográfica principalmente referente a aguas subterráneas, su composición química y los procesos y factores modificadores de su composición; en este mismo orden de ideas, también se consultaron estudios hidrogeoquímicos previos realizados dentro y fuera del país, con el fin de comprender con un mayor detalle el estado actual de esta área del conocimiento. Consulta de informes técnicos, búsqueda de mapas geológicos, hidrológicos, topográficos y políticos.

Por otra parte, en esta etapa se planificó la logística correspondiente al calibrado del equipo analítico que fue llevado a campo; así como, el tratamiento previo de los diez (10) envases de polietileno donde fueron almacenadas las muestras de agua para la determinación de cationes, sílice disuelta (SiO₂), aniones y alcalinidad.

El tratamiento que se implementó, consistió en el lavado y curado de botellas de polietileno de 1000 mL de capacidad con abundante agua destilada, por lo menos 3 veces y una (1) vez con agua desionizada. Debido a que la etapa de campo

consistió en un (1) único día de muestreo, se utilizó una (1) botella de polietileno por estación, destinada tanto para la determinación de cationes como de aniones y sílice disuelta (SiO₂). La figura 14, esquematiza y resume la metodología usada en esta etapa.



Figura 14. Esquema de la metodología planteada para la etapa de pre-campo

3.2. Etapa de campo

Durante esta etapa se realizó el proceso de captación de 10 muestras de aguas subterráneas en los envases de polietileno previamente tratados; en la figura 15, se observa la distribución espacial de las 10 diez estaciones de muestreo. Previo a la captación definitiva de las muestra de agua, los envases fueron curados con agua de los pozos muestreados; simultáneamente, se midieron los parámetros fisicoquímicos temperatura, pH y conductividad eléctrica. Para la medida de pH y conductividad se utilizó una sonda multiparamétrica marca ORION provista de electrodos específicos de pH y conductividad. Es importante destacar que estas mediciones se realizaron en campo, ya que pequeñas variaciones en las

condiciones ambientales pueden producir alteraciones en los valores (Custodio y Llamas, 1976). La figura 16, resume la metodología usada en esta etapa.



Figura 15. Mapa de ubicación de los puntos de muestreo



Figura 16. Esquema de la metodología planteada para la etapa de campo

3.3. Etapa de laboratorio

Esta etapa comprendió inicialmente en la preparación de 20 envases de polietileno de 500 mL de capacidad, con el fin de distribuir las 10 muestras de 1000 mL captadas en las estaciones de muestreo en 10 envases destinados a la

determinación de cationes y sílice disuelta (SiO₂) y los restantes 10 envases de polietileno para la determinación de aniones y alcalinidad.

Los envases utilizados para la determinación de cationes y sílice disuelta (SiO₂) fueron previamente tratados con HNO₃ al 10% v/v; posteriormente, fueron curados con abundante agua destilada y desionizada atendiendo a la normativa recomendada por APHA (1995). El tratamiento se realizó con la finalidad de evitar la adsorción de cationes y metales en las paredes de los envases; no obstante, los envases de polietileno reservados para las alícuotas de aniones y alcalinidad solo fueron lavados y enjuagados con agua destilada y desionizada.

Seguidamente, se tomaron alícuotas de aproximadamente 500 mL de las muestras de agua de pozo y se filtraron con una membrana de tamaño de poro de 0,45 µm, con el fin de eliminar los sólidos suspendidos presentes. Consecutivamente, se curaron los envases de 500 mL de capacidad destinados a la determinación de cationes y sílice disuelta (SiO₂) con el agua de pozo filtrada y se acidificaron con 2 mL de HNO₃ concentrado (12M) bidestilado, de manera que el pH sea inferior a 2, esto para evitar la adsorción de cationes y metales sobre las paredes de los envases. Para los envases destinados a la determinación de aniones y alcalinidad solo se enjugaron con el agua de pozo y se preservaron a una temperatura no mayor de 5 °C para evitar la descomposición del ion NO₃⁻ y la pérdida o ganancia del ion HCO₃⁻. En la figura 17 se resume la metodología utilizada en esta etapa.

Las determinaciones de las especies químicas mayoritarias cationes, aniones y sílice disuelta (SiO_2) , a excepción del anión NO_3^- que fue determinado por el Soporte Tecnológico de Química Analítica en INTEVEP, se realizaron en el Laboratorio de Hidrogeoquímica del Instituto de Ciencias de la Tierra, ubicado en las instalaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de

Venezuela. Para ello, se aplicaron las técnicas de análisis que a continuación son descritas.



Figura 17. Esquema de la metodología que se llevó cabo para la etapa de laboratorio

3.3.1. Determinación de los cationes Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺

Para la determinación de Na⁺ y K⁺, se utilizó la técnica de espectroscopia de emisión atómica en llama. Las determinaciones se realizaron mediante un equipo marca Perkin-Elmer, modelo 200 (figura 18); mientras que, para los cationes Ca²⁺ y Mg²⁺ se usó la técnica de espectroscopia de absorción atómica, utilizando una lámpara marca Perkin-Elmer y el equipo de espectroscopia anteriormente mencionando. Para este proceso fueron preparados patrones a partir de soluciones estándar de 1000 mg/L, para cada catión que a su vez permitió la preparación de una solución madre multielemental, con el fin de realizar la cuantificación de los cationes aplicando el método de la curva de calibración. En el Apéndice F, son presentadas las curvas de calibración correspondientes a cada catión.



Figura 18. Equipo de espectrometría de emisión/absorción atómica utilizado para la determinación de cationes, marca Perkin Elmer Precisely, modelo Analyst 200

3.3.2. Determinación de la concentración del ion HCO3⁻

El HCO₃⁻ se determinó a través de una titulación potenciométrica aplicando el método de Gran. Para ello, se tomaron alícuotas de 25 mL de muestra, la cual se tituló con una solución 0,0428 N de H₂SO₄ previamente valorado, con CaCO₃ estandarizado. La titulación se monitoreó con un potenciómetro provisto de un electrodo de pH, marca Orión, modelo 250 A. En el Apéndice B, se explica el procedimiento utilizado según el método para la determinación de la alcalinidad 2320-B (*APHA*, 2005).

3.3.3. Determinación de la concentración del anión SO₄²⁻

Para la determinación del anión $SO_4^{2^-}$ se aplicó el procedimiento descrito en el Apéndice C, utilizando un espectrofotómetro de absorción molecular, marca UNICO 1 (figura 19), a través del método de turbidimetría. Este método consiste en la precipitación del ión $SO_4^{2^-}$ añadiendo una cierta cantidad de cloruro de bario (BaCl₂), tal y como se ejemplifica en la ecuación 5. Al precipitado se le mide la cantidad de luz que atraviesa la solución a una longitud de onda de 420 nm. En este orden de ideas, para la cuantificación del anión $SO_4^{2^-}$ se prepararon patrones

en un intervalo de concentración determinado para la construcción de la curva de calibración (Apéndice C).

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow BaSO_{4(s) \ precipitado \ blanco} \qquad Ecuación 5$$

A su vez, el ión SO₄²⁻ fue determinado en INTEVEP en el laboratorio Soporte Tecnológico de Química Analítica, aplicando la técnica de cromatografía iónica. En el Apéndice A, se registran en la tabla A.4 los coeficiente de variación (CV) entre los resultados obtenidos por el método de turbidimetría y la técnica de cromatografía iónica para cada muestra, obteniéndose un CV promedio de 5 % indicando que hay poca variación entre los resultados obtenidos por la técnica de cromatografía iónica y el método de turbidimetría, validando de ésta forma los resultados obtenidos por vía húmeda aplicando el método de turbidimetría.

3.3.4. Determinación de la concentración del anión Cl

En cuanto al anión Cl⁻, éste se determinó aplicando el método argentométrico para la determinación de cloruros según el método de titulación 4500-Cl⁻-B (APHA, 2005). Para ello, se aplicó el procedimiento descrito en el Apéndice D.

El método argentométrico consiste en una titulación ácido-base en donde una solución neutra o ligeramente alcalina cuyo valor de pH está entre 7 y 10, es valorada con nitrato de plata (AgNO₃) utilizando el cromato de potasio (K₂CrO₄) como indicador del punto final de la titulación de cloruros. En este orden de ideas, la ecuación 6 describe la reacción de valoración en la cual se forma un precipitado de color blanco correspondiente al cloruro de plata (AgCl); mientras que la ecuación 7, corresponde al I punto final de la titulación, en la que se forma un precipitado de color rojo característico del cromato de plata (Ag₂CrO₄)

$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$	Ecuación 6
$AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow KNO_3$	Ecuación 7

A su vez, el ión Cl⁻ fue determinado en el laboratorio de Soporte Tecnológico de Química Analítica en INTEVEP aplicando la técnica de cromatografía iónica. En el Apéndice A, se registran en la tabla A.4 los coeficiente de variación (CV) de los resultados obtenidos por el método de titulación argentométrica y la técnica de cromatografía iónica para cada muestra, obteniéndose un CV promedio de 3 % indicando que hay poca variación entre los resultados obtenidos por la técnica de cromatografía iónica y el método argentométrico, validando de esta forma los resultados obtenidos por vía húmeda aplicando el método de titulación 4500-Cl⁻ B.

3.3.5. Determinación de la concentración del anión NO₃

Mediante la técnica de cromatografía iónica, se determinó la concentración del anión NO₃⁻, la determinación fue realizada en el laboratorio de Soporte Tecnológico de Química Analítica en INTEVEP.

3.3.6. Determinación de sílice disuelta (SiO₂)

La determinación de la sílice disuelta (SiO₂) se realizó utilizando un espectrofotómetro de absorción molecular, marca UNICO 1 (figura 19), aplicando la técnica de fotocolorimetría.

Se aplicó el método del complejo azul para la determinación de Sílice según el método 4500-SiO₂ (APHA, 2005). Para la realización de esta determinación se preparó una solución madre de 50 mg/L de SiO₂, a partir de la cual se obtuvieron patrones de sílice en un intervalo de concentración recomendado para la construcción de la curva de calibración. En el Apéndice E, se muestra la curva de calibración generada aplicando éste método.

El método del complejo azul consiste en tomar una alícuota de la muestra seguido de la formación del citado complejo azul silicomolibdeno, se procede a realizar la medida de la absorbancia, permitiendo con ello la cuantificación de la concentración de sílice disuelta (SiO₂).



Figura 19. Espectrofotómetro de UV-Visible utilizado para la determinación de sílice disuelta (SiO₂) marca UNICO 1

4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En esta sección son presentados y discutidos los resultados obtenidos para los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad y temperatura, así como la determinación de la concentración de las especies químicas potasio (K^+), sodio (Na^+), magnesio (Mg^{2+}), calcio (Ca^{2+}), bicarbonato (HCO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), cloruro (CI^-), nitrato (NO_3^-) y sílice disuelta (SiO_2), en diez (10) muestras de aguas subterráneas captadas en el Municipio José Ángel Lamas del Estado Aragua. En el Apéndice A, se registran los valores de concentración en mg/L de las especies químicas antes mencionadas, así como de los parámetros fisicoquímicos medidos.

Para alcanzar los objetivos propuestos, esta sección es estructurada de la siguiente manera: una primera sección es dedicada a la validación o verificación de la calidad de los resultados generados; una segunda parte consiste en la clasificación de las facies hidrogeoquímicas a través de los diagrama de Piper, Durov, Schoeller y Stiff (Apéndice J), gráficos que fueron procesados por el programa Aq.qA 1.5 *RockWare In.,* 2015; seguidamente, se realizó la caracterización geoquímica con el apoyo de la interpretación de cajas gráficas elaboradas con el programa STATISTICA 7.0; y finalmente se construyeron mapas de distribución espacial de los parámetros fisicoquímicos medidos y de las especies químicas determinadas.

Por otra parte, en la cuarta sección, fueron realizados diversos gráficos de correlaciones inter-elementales, diagramas de Gibbs y el gráfico para el índice de saturación de la calcita, con el propósito de identificar los procesos y factores que controlan la composición química de las aguas subterráneas pertenecientes a la zona de estudio.

Finalmente, se evaluó la calidad química de las muestras de aguas subterráneas en función de la normativa para la clasificación y control de la calidad de cuerpos

de agua contenida en el Decreto N° 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995), con el propósito de conocer el uso para el cual puede ser destinada.

4.1. Validación de resultados

Con el objetivo de determinar la calidad de los análisis químicos realizados, fueron construidos gráficos del error porcentual del balance iónico, relación de aniones contra cationes y de relación entre la conductividad de campo y la teórica a 25 °C.

4.1.1. Balance iónico y relación de cationes frente aniones

La figura 20 muestra de manera gráfica el error porcentual del balance iónico, verificándose que el promedio del error es menor o igual al 10%. Hem (1985) señala, que errores en el balance iónico menores o igual al 10 %, indican que los resultados obtenidos son confiables desde el punto de vista geoquímico. En este orden de ideas, el balance iónico fue calculado a partir de la ecuación G.1 mostrada en el Apéndice G.



Figura 20. Representación gráfica del error porcentual del balance iónico de las muestras de aguas subterráneas de la zona de estudio

En el mismo orden de ideas, la figura 21 muestra de manera gráfica la relación de concentración en mEq/L entre la sumatoria de aniones frente a la sumatoria de cationes, descrita a través de su coeficiente de correlación (R^2 =0,90) y de su valor de pendiente de 0,90 ± 0,2. En ese sentido, nótese que la pendiente es cercana a la unidad, mientras que el valor del coeficiente de correlación describe el grado de dispersión de los resultados obtenidos, permitiendo indicar que los valores obtenidos son confiables para ser usados en la interpretación geoquímica de las aguas estudiadas.

No obstante, el valor de la pendiente por debajo de la unidad, puede ser reflejo de posibles errores cometidos durante el análisis de las muestras, o la existencia de probables especies químicas no determinadas. Según Montero (1996) los valores que se alejan de la línea de pendiente, pueden atribuirse a especies orgánicas no determinadas, déficit de aniones o cationes y a errores analíticos.



Figura 21. Relación entre cationes y aniones

4.1.2. Relación entre la conductividad teórica en función de la conductividad de campo

La relación existente entre la conductividad de campo y la conductividad teórica para las muestras de aguas captadas en la zona de estudio se muestra en la figura 22. Montero (1996), indica que la conductividad de campo debe ser similar a la conductividad teórica.

La conductividad teórica fue calculada mediante el software Aq.qA 1.5 *RockWare Inc.* 2015, el programa usó como protocolo para el cálculo el método *2510-A* (APHA, 2005), el cual aplica las tablas y ecuaciones desarrolladas en el Apéndice H. Para este estudio se decidió aplicar este cálculo ya que toma en cuenta la fuerza iónica y de esta manera se obtiene un valor de conductividad teórica que difiere muy poco de la medida de conductividad realizada en campo. Tal y como se puede observar en la figura 22, al obtener un valor de pendiente de prácticamente 1 y un coeficiente de correlación de 0,94. En este sentido, se descartan errores asociados al equipo utilizado en campo e importantes errores analíticos (Montero, 1996).



Figura 22. Relación entre la conductividad teórica y la de campo

Por otro lado, el límite de detección fue calculado aplicando las ecuaciones desarrolladas en el Apéndice I.

4.2. Facies hidrogeoquímicas de las aguas

En esta sección se realiza la caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas estudias, con el objetivo de identificar las facies hidrogeoquímicas presentes; para ello, se utilizó como herramientas los diagramas de Piper y Durov. A su vez, se utilizaron el diagrama de Schoeller y las figuras Stiff para observar la variación de las distintas especies químicas en la zona de estudio.

4.2.1. Diagrama de Piper y Durov

Los diagramas de Piper y de Durov (figura 23 y 24) permitieron identificar las facies hidrogeoquímicas de las 10 muestras de aguas subterráneas objeto de estudio. El primero, es uno de los diagramas más usados para determinar la facies de las aguas muestreadas y el segundo, es una variación del diagrama de Piper.

Tanto el diagrama de Piper (figura 23) como el de Durov (figura 24) permitió identificar la presencia de dos facies hidrogeoquímicas, a saber: bicarbonatadas sódicas (Na⁺-HCO₃⁻), correspondientes a las muestras MASSM-06 y MASCF-07; y bicarbonatadas cálcicas (Ca²⁺-HCO₃⁻), asociadas con las muestras restantes.

Las unidades litológicas presentes en la zona de estudio, están compuestas principalmente por rocas metasedimentarias, donde la Filita Tucutunemo como se observa en la figura 8, es la principal unidad predominante en la zona de estudio, seguido por el Esquisto Las Brisas, el Esquisto Las Mercedes y el Complejo El Tinaco, unidades geológicas que tienen en común, poseer importantes niveles de calizas y mármol.

En este sentido, de acuerdo al tipo de facies hidrogeoquímicas obtenidas en los diagramas de Piper y Durov mostrados respectivamente en las figuras 23 y 24, se infiere que la presencia de las facies bicarbonatada cálcica, podría originarse durante el proceso de interacción agua-roca específicamente mediante la disolución del mineral calcita contenido en los esquistos calcáreos, los mármoles y las calizas de las unidades geológicas antes mencionadas. Otra fuente, de aporte de Ca²⁺ pudiese estar relacionada a la hidrólisis de plagioclasas cálcicas, biotitas y anfíboles también presente en las citadas unidades.

A su vez, las condiciones geológicas de la zona de estudio hacen posible señalar que la fuente del ión Na⁺ este probablemente relacionado al proceso de interacción agua-roca, a través de la meteorización geoquímica de las rocas sedimentarias de origen marino de la Filita Tucutunemo y a la alteración de silicatos tipo feldespatos de las restantes unidades geológicas de la zona de estudio.

Por su parte, el diagrama de Durov (figura 24) reafirma la presencia de dos (2) grupos de muestras, el primero caracterizado por valores de SDT que oscilan entre 500 y 600 mg/L; y el segundo grupo varía entre 750 y 950 mg/L. Similar tendencia es manifestada a través de los valores de pH con un grupo con pH inferiores a 7,2 unidades de pH y un segundo grupo con valores de pH superiores a 7,4 unidades de pH.

4.2.2. Diagrama de Schoeller y figuras de Stiff

En la figura 25 se representa el diagrama de Schoeller, en el cual se identificaron tres clases de aguas; esto a partir de la tendencia de las series de datos obtenidas mediante proyección de la concentración de los cationes y aniones en mEq/L, estas clases son: clase 1 (C1), correspondiente a las muestras MASSC-01, MASSC-02, MASSC-03, MASSC-04, MASSC-05 y MASCLC-08; clase 2 (C2) correspondiente a las muestras MASCM-06 y MASCF-07; y clase 3 (C3), que

agrupa a las restantes muestras constituidas por MASSC-09 y MASSCM-10. Estas clases coinciden con los grupos de distribución de los puntos de muestreo, tal y como se observa en la figura 26, lo que apunta a señalar la existencia de diferencias en cuanto a los procesos y factores que podrían afectar la composición química en cada grupo o clase identificada.

Las muestras de las clases C1 a la C3, tienen una composición aniónica similar que está dominada por el anión HCO_3^- , no obstante los órdenes de abundancia de los restantes aniones varían de la siguiente forma: para la clase C1 y C2 el orden de abundancia en mEq/L es $HCO_3^- > SO_4^{2-} > CI^-$ y para la clase C3 es de $HCO_3^- > SO_4^{2-} \cong CI^-$.Por otra parte, las muestras de las clases C1 y C3 presentan una composición catiónica que está dominada por el catión Ca^{2+} , con ordenes de abundancia de $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ y Ca^{2+} > Mg^{2+} \cong Na^+ (mEq/L)$, respectivamente.

Las muestras de la clase C2 mostraron una composición iónica diferente que está dominada por el catión Na⁺, con ordenes de abundancia de Na⁺ > Ca²⁺ \cong Mg²⁺. De esta forma el diagrama de Schoeller demuestra que la facies hidrogeoquímica dominante en la mayor parte del área de estudio es la bicarbonatada cálcica (Ca²⁺-HCO₃⁻) y la segunda facies dominante es la correspondiente a la bicarbonatada sódica (Na⁺-HCO₃⁻).

Del análisis de las figuras de Stiff (Apéndice J), se identifican de igual manera las clases de agua antes mencionadas, las mismas concuerdan con los grupos de distribución de los puntos de muestreo, tal y como se observa en la figura 26.

En síntesis, el uso de las figuras de Stiff y el diagrama de Schoeller como herramientas geoquímicas, permiten obtener una clasificación más precisa de las aguas subterráneas pertenecientes al Municipio José Ángel Lamas del Estado Aragua.



Figura 23. Diagrama de Piper para las aguas subterráneas pertenecientes al Municipio José Ángel Lamas del Estado Aragua



Figura 24. Diagrama de Durov para las aguas subterráneas pertenecientes al Municipio José Ángel Lamas del Estado Aragua



Figura 25. Diagrama de Schoeller para las aguas subterráneas pertenecientes al Municipio José Ángel Lamas del Estado Aragua



Figura 26. Mapa de distribución de las clases de agua.

4.3. Caracterización geoquímica

En esta sección se realiza la interpretación de los parámetros fisicoquímicos medidos y especies químicas determinadas, mediante el empleo del análisis estadístico no paramétrico, debido a que los datos geoquímicos rara vez siguen una distribución normal (Zambrano, 1999). Para ello, se utilizaron cajas gráficas elaboradas mediante el programa computacional STATISTICA 7.0.

Las cajas gráficas permiten comparar varios grupos de datos si existieran y al mismo tiempo, observar los principales parámetros de la distribución empírica; es decir, asimetría de la dispersión, valores anómalos y localización de la tendencia
central (Urritia, 2009). A su vez, permiten representar el 50% de la población de datos, el cuartil inferior (25%) y el superior (75%). Finalmente, con el objetivo de visualizar la distribución de los parámetros fisicoquímicos y de las especies químicas determinadas, fueron construidos mapas de distribución espacial.

4.3.1. pH

La caja gráfica obtenida para el pH, es mostrada en la figura 27. Obsérvese que este parámetro presenta una distribución normal, con asimetría positiva, lo que indica que la mayor distribución de los valores con un 75% de los valores de pH, se encuentran en el intervalo de 6,6 a 7,4 con una mediana de 7,0 sin presentar valores anómalos.



Figura 27. Caja gráfica obtenida para el pH

Yanes (1997) clasifica las aguas de acuerdo a la siguiente escala 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). Nótese que en la figura 28 que representa la distribución espacial de pH para todas las muestras de estudio, el 70 % de las muestras entran en la clasificación de aguas ligeramente ácidas.



Figura 28. Distribución espacial del pH

Custodio y Llamas (1976), señalan que uno de los factores que controlan la acidez de las aguas en los sistemas naturales, es el proceso conocido de equilibrio del CO₂ atmosférico con el agua. Estas reacciones son descritas mediantes las ecuaciones 8, 9 y 10 mostradas a continuación:

$CO_2 + H_2O \to H_2CO_3$	Ecuación 8
$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$	Ecuación 9
$HCO_3^- \to H^+ + CO_3^{2-}$	Ecuación 10

Nótese que las reacciones de las ecuaciones 9 y 10 aportan protones (H⁺) al medio. Estos protones reaccionan con las especies sólidas consumiéndose y permitiendo de esta manera la disolución de carbonatos y la alteración de minerales silicatos y aluminosilicatos, tales como; feldespatos, piroxenos y plagioclasas, dando como resultado el aporte de iones en solución al agua, como

 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K⁺ (Nelson, 2002). Para la calcita este proceso es descrito mediante la ecuación 11.

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$
 Ecuación 11

Por lo tanto, en función de estas reacciones y de la litología predominante en la zona de estudio, particularmente la asociada a la Filita Tucutunemo (figura 8) se establece el HCO₃⁻ como especie aniónica dominante. No obstante, Kattan (2006) propone que el aporte de HCO₃⁻ y H⁺ también puede estar controlado por la actividad antrópica que ocasiona un descenso del pH, producto de la oxidación de la materia orgánica, aportando grandes concentraciones de HCO₃⁻ y H⁺ al medio. Por su parte, Kutos (2012) señala que este proceso pudiese ocurrir localmente en la zona de estudio, mediante las aguas servidas o bien, regionalmente, a causa del vertedero, Los Tanques ubicado en el poblado de Villa de Cura, donde los lixiviados pudieran ingresar a las aguas superficiales aledañas, como el río Las Minas y ser infiltrados en el acuífero.

4.3.2. Conductividad eléctrica (CE)

La caja gráfica y la distribución espacial mostradas en la figura 29 y 30, respectivamente, representan la conductividad medida en la zona de estudio. Para este parámetro se obtuvo una mediana de 893 μ S/cm y un intervalo de concentración comprendido entre 650 y 1220 μ S/cm, sin presentar valores anómalos. Los datos se caracterizan por presentar una alta variabilidad, lo que corresponde a una mayor longitud de la caja gráfica y al no observarse relación entre la conductividad y su distribución espacial. Dicha variabilidad podría estar asociada, la existencia de minerales o unidades litológicas con distintas susceptibilidad frente al proceso de meteorización; así como a la influencia de procesos como precipitación, evaporación y actividades antrópicas en la zona de estudio (Escalona, 2012).



Figura 29. Caja gráfica obtenida para la conductividad



Figura 30. Distribución espacial para la conductividad (µS/cm)

Nótese en la figura 30, que los mayores valores de conductividad eléctrica están espacialmente ubicados en aéreas cercanas a la Laguna de Taigüaigüay (Muestras MASCF-07, MASSC-09 y MASSCM-10) y en el sector Nor-Oeste de la zona de estudio, específicamente en los pozos rotulados como MASSC-02, MASSC-05 y MASCLC-08.

Por otra parte, en la figura 31 se muestran los valores obtenidos para el pH y la conductividad de campo, en el gráfico se observa una relación entre ambos parámetros, donde a medida que el agua es más ácida los valores de conductividades se hacen mayores exceptuando a la muestra MASCF-07; mientras que a medida que se hacen más alcalinos sus conductividades son menores. Esta relación permite indicar que las aguas que presentan mayor acidez contienen una alta concentración de protones y por lo tanto una mayor capacidad de disolución e hidrólisis de minerales, lo que contribuye a un aumento del contenido de sólidos disueltos totales (SDT) y a su vez de la conductividad, dado que la presencia de especies iónicas cargadas hace que una solución sea conductora.



Figura 31. Relación entre la conductividad y el pH

4.3.3. Sólidos disueltos totales (SDT)

En cuanto a los sólidos disueltos totales (SDT), la caja gráfica mostrada en la figura 32, arroja una distribución asimétrica positiva, presentando una mediana de 636 mg/L y un intervalo de concentración comprendido entre 535 a 912 mg/L, sin presentar valores anómalos. A su vez, por la longitud de la caja gráfica los datos presentan una alta variabilidad, presentando las mismas características de la caja gráfica generada para la conductividad (figura 29). En este orden de ideas, las muestras captadas pueden ser clasificadas como aguas dulces, debido a que sus concentraciones son inferiores a 1000 mg/L de SDT, según la clasificación de Hem (1985).



Figura 32. Caja gráfica obtenida para los sólidos disueltos totales (SDT)

Espacialmente, la figura 33 muestra que los sólidos disueltos totales (SDT) guardan un comportamiento similar al de las conductividades, esto ocurre debido a que este parámetro depende de la concentración de iones en solución. En cuanto a la distribución de las muestras, destacan las captadas en los pozos 6 y 7

ubicadas en la zona de piedemonte, cuya concentración de sólidos disueltos totales (SDT) está entre 500 y 650 mg/L. Esta distribución concuerda con lo señalado por Custodio y Llamas (1976), donde las áreas de recarga presentan aguas subterráneas caracterizadas por tener bajas concentraciones de sólidos disueltos totales (SDT), debido a su corto tiempo de residencia. En cuanto a las restantes muestras, las variabilidades observadas apuntan a la existencia de factores tales como, el clima y la actividad antrópica que pudieran estar afectando a este parámetro.



Figura 33. Distribución espacial para los sólidos disueltos totales (SDT) (mg/L)

4.3.4. Variación de la concentración de los cationes K⁺, Na⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺ Seguidamente se discute la variación en las concentraciones y el comportamiento estadístico y espacial de los cationes K⁺, Na⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺. En ese orden de ideas, la figura 34 muestra la variación en las concentraciones de los cationes determinados en las aguas subterráneas en la zona de estudio; nótese la existencia de una marcada abundancia del Ca⁺² frente a los demás cationes, exceptuando las muestras MASCM-06 y MASCF-07 donde el catión más abundante es el Na⁺. Puede observarse un comportamiento parcialmente simétrico entre los cationes Na⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺, no obstante, esta simetría se pierde con las muestras antes citadas.

Así mismo, se puede observar en la figura 34 que el K⁺ presenta las concentraciones más bajas de todas las especies químicas determinadas, Hem (1985) señala que este comportamiento es consecuencia de la fuerte tendencia del K⁺ a reincorporarse dentro de los productos sólidos de la meteorización, como minerales de arcilla.

Por su parte, las cajas gráficas obtenidas para K⁺, Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ mostradas en las figuras 35 y 36, presentan una distribución asimétrica, siendo negativa para K⁺ y positiva para Na⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺. En cuanto a la variabilidad de los resultados, las cajas gráficas para el K⁺ y el Mg²⁺ presentan poca dispersión, evidenciado por la longitud de la caja gráfica donde la mayor parte de los resultados se encuentran dentro del intervalo del 25% al 75% de los resultados. En cuanto a las cajas gráficas para Na⁺ y Ca²⁺, se observa una mayor dispersión de los resultados.

Los valores de concentración para el K⁺ se encuentran en un intervalo que va desde 1,3 a 1,9 mg/L con una mediana de 1,8 mg/L, en con dos valores anómalos que corresponden a las muestras MASSC-09 y MASSCM-10, espacialmente captadas en el área Nor-Oeste de la Laguna de Taigüaigüay. Porras *et al.* (1985) señala que el valor promedio de K⁺ en las aguas subterráneas no supera los 10mg/L.



Figura 34. Representación gráfica de la concentración de los cationes K⁺, Na⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺ determinados en la zona de estudio



Figura 35. Caja gráfica obtenida para el catión K⁺



Figura 36. Caja gráfica obtenida para los cationes Na⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺

Para el Na⁺, los valores concentración se encuentra en el intervalo que va desde 18,4 a 96,0 mg/L con una mediana de 27,5. En cuanto a las concentraciones del Mg²⁺, se obtuvo un intervalo con un valor mínimo de 13,5 y un valor máximo de 53,0 con una mediana de 34,8 mg/L.

Finalmente, el Ca²⁺ presenta concentraciones que varían entre 26,9 y 174,4 mg/L, con una mediana de 97,4 mg/L, sin la presencia de valores anómalos. Los valores para esta especie en aguas subterráneas reportados en la literatura están entre 10 y 250 mg/L (Porras *et al.*, 1985).

El ion Na⁺ se caracteriza por poseer una alta solubilidad y difícil de precipitar; comúnmente proviene de la hidrólisis de feldespatos y feldespatoides; así como por el lavado de sedimentos de origen marino a través del intercambio catiónico con las arcillas depositadas en este ambiente (Custodio y Llamas, 1976). Debido a la variabilidad de los resultados obtenidos no se puede atribuir su contribución al

medio únicamente a la interacción agua roca. Según Guo y Wang (2004) existen diferentes fuentes que aportan Na⁺ a las aguas subterráneas, tales como, intercambio iónico, actividad industrial y agrícola, estas últimas pueden afectar gravemente la calidad de las aguas subterráneas.

Por su parte el K⁺, procede de la meteorización de feldespatos y ocasionalmente de la solubilización de depósitos de evaporitas (Porras *et al.*, 1985). Por otro lado, Custodio y Llamas (1976) señalan que el ion K⁺ puede ser usado como un trazador de actividad antrópica, ya que ha sido demostrada la presencia de este ion en zonas donde se desarrollan actividades industriales y agrícolas; en ese sentido, considerando que dichas actividades son realizadas en la zona de estudio, explica la presencia de los valores anómalos obtenidos, como consecuencia del uso de fertilizantes durante las actividades agrícolas, propias de la zona de estudio (Kutos, 2012).

Finalmente, el Ca²⁺ y el Mg²⁺ presentan comportamientos geoquímicos similares, ambos producto de la disolución de calizas, calizas dolomíticas y silicatos con contenido de Mg²⁺ y Ca²⁺. No obstante, el Ca²⁺ es más abundante en las aguas subterráneas que el Mg²⁺ debido a que los minerales con contenido de Mg²⁺ se disuelven más lentamente en comparación con los que contienen Ca²⁺, además de haber una mayor disponibilidad de minerales con contenido cálcico que magnésico (Custodio y Llamas, 1976).

A continuación se discute la distribución espacial de los cationes K⁺, Na⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺ a través de los mapas generados.

4.3.4.1. Sodio (Na⁺)

En la figura 37 se presenta la distribución espacial del Na⁺ en la zona de estudio. Nótese que los altos valores de concentración como la MASCM-06 y MASCF-07, cuyo intervalo es de 90 a 130 mg/L, están ubicadas hacia el Sur-Este de la zona de estudio; mientras que las restantes muestras con un intervalo de concentración entre 10 y 90 mg/L se ubican hacia el Oeste de dicha zona.



Figura 37. Distribución espacial para el Na⁺ (mg/L)

Los mayores valores de Na⁺ fueron detectados en el piedemonte de la zona de estudio, lo que apunta a aguas subterráneas poco evolucionadas, donde el aporte de Na⁺ puede provenir de la meteorización química de las rocas metasedimentarias que se ubican en este sector. En este orden de ideas, la Filita Tucutunemo es la que predomina en la sección Este de la zona de estudio donde se ubican las muestras antes citadas, esta formación es considerada como un basamento alóctono que se formó como parte de un proceso de sedimentación profunda (ambiente anóxico) en zonas de talud incipiente (Navarro, 1983). Esto explicaría los mayores valores de concentración de Na⁺ hacia esta zona ya que una de las fuentes de esta especie química, lo constituye la disolución de rocas sedimentarias de origen marino (Custodio y Llamas, 1976).

De la misma forma, el aporte del Na⁺ puede provenir a su vez de la hidrólisis del mineral albita (Ecuación 12), contenido en los esquistos calcáreos del Esquisto Las Mercedes o las filitas correspondientes a las Formaciones Tucutunemo y Paracotos (González de Juana et al., 1980).

$$\begin{split} NaAlSi_{3}O_{8(s)} + CO_{2(ac)} + 11/2H_{2}O \\ & \rightarrow Na_{(ac)}^{+} + HCO_{3(ac)}^{-} + 2H_{4}SiO_{4(ac)} + 1/2Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4(s)} \ (Ecuación\ 12) \end{split}$$

Por otra parte, el aluvión que presente en la zona de estudio, está compuesto por sedimentos Cuaternarios, con un tamaño de grano arcilla e intercalaciones de arena y gravas (Biondo y Estévez, 2010). Las arcillas contenidas en los sedimentos de la planicie permiten el intercambio iónico entre el agua percolante y éstas. Acorde a esto, las concentraciones de Na⁺ obtenidas pueden estar asociadas a la interacción del agua con los sedimentos, a través del proceso de intercambio catiónico con las arcillas y al proceso de interacción agua-roca.

Con respecto a los estudios realizados en la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay, en función de la concentración de Na⁺, Kutos (2012) reporta una mediana de 37 mg/L para las aguas subterráneas de todo el sector Sur de la cuenca y un intervalo de concentraciones que está entre 16 y 52 mg/L. Nótese que el valor de la mediana obtenida por este estudio y los arrojados en el presente trabajo de investigación para las concentraciones de Na⁺, son muy cercanos.

Por su parte, Mateus (2015) obtiene una mediana para Na⁺ de 53 mg/L con valores mínimos y máximos de concentraciones de 16 y 173 mg/L respectivamente, para las aguas subterráneas pertenecientes al sector Norte de la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay. Se puede observar, que en este estudio el valor máximo de Na⁺ supera los reportados por Kutos (2012) y los obtenidos en el presente trabajo de investigación. La diferencia entre los valores de concentración se puede asociar al factor antrópico, dado que Mateus (2015) registra que los

mayores valores de Na⁺ para las muestras se localizan en zonas industriales y en centros urbanos.

4.3.4.2. Potasio (K⁺)

La distribución espacial de los valores de concentración del ion K⁺ en la zona de muestreo es presentada en la figura 38. Nótese que las mayores concentraciones de K⁺ fueron detectadas hacia el Sur-Oeste de la zona de estudio, lugar geográficamente ubicado en la cercanía de la Laguna de Taigüaigüay; mientras que las concentraciones más bajas, se ubican homogéneamente en el sector Nor-Este y Nor-Oeste de la zona de estudio. Esta discordancia en la variación de la concentración de este ion, puede atribuirse a fuentes antrópicas debido al uso de algún tipo de abono o fertilizante, como KNO₃, debido a que en los sectores aledaños a la Laguna de Taigüaigüay se llevan a cabo actividades agrícolas (Mateus, 2015).



Figura 38. Distribución espacial para el K⁺ (mg/L)

En el mismo orden de ideas, Kutos (2012) reporta valores mínimos para K⁺ de 1,9 mg/L y máximos de 2,4 mg/L con un valor de fondo de 2,2 mg/L. Este autor asocia el proceso de hidrólisis de minerales como la ortosa (Ecuación 13) contenidos en las filitas de Tucutunemo, como una fuente natural del ion K⁺. A su vez, indica que la presencia de éste ion en las aguas subterráneas puede estar asociada a la hidrólisis de minerales como la muscovita, biotita y anfíbol también contenidos dentro de la litología de la Filita Tucutunemo.

$$\begin{aligned} 2KAlSi_3O_{8(s)} + \ 11H_2O_{(l)} + \ 2CO_{2(g)} \\ & \rightarrow \ 2K_{(ac)}^+ + \ 2HCO_{3(ac)}^- + \ 4H_4SiO_{4(ac)} + \ Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} \ (Ecuación \ 13) \end{aligned}$$

Por su parte, Mateus (2015) en la región Nor-Este de la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay reporta valores mínimos para K⁺ de 0,73 mg/L y máximos de 2,20 mg/L y un valor de fondo de 1,72 mg/L. Se puede observar, que los valores de concentración K⁺ obtenidos en ambos estudios y los registrados en éste trabajo de investigación poseen valores de fondo con poca variación entre sí, pudiéndose reportar un valor de 1,9 mg/L entre los tres sectores.

Por otra parte, Jiménez (2009) explica que tanto el K⁺ como el Na⁺ pueden ser aportados a través de la formación de sales acumuladas en la superficie del terreno luego de algún evento pluviométrico, seguido del proceso de evapotranspiración. No obstante, el factor climático actúa en menor proporción que el proceso de interacción agua-roca y el factor antrópico como fuente de éste ion.

4.3.4.3. Calcio (Ca²⁺) En los que respecta al Ca²⁺, espacialmente se puede observar en la figura 39 la distribución de sus valores de concentración.

74



Figura 39. Distribución espacial para el Ca2+ (mg/L)

Nótese, que la distribución espacial para las concentraciones de éste ion es bastante uniforme, ya que las muestras con bajos valores de concentración como la MASCM-06 y MASCF-07 cuyo intervalo es de 30 a 80 mg/L están ubicadas espacialmente hacia el Sur-Este de la zona de estudio, donde se ubica el piedemonte de las montañas que rodean el área de estudio; mientras que las restantes muestras con intervalos de concentración entre 80 mg/L y 180 mg/L, registran los mayores valores de concentración de Ca²⁺ y se ubican espacialmente hacia el Nor-Oeste de la zona de estudio.

Los mayores valores de la concentración de Ca²⁺ detectadas hacia el sector Oeste, se pueden explicar debido a que a medida que los pozos se alejan de la zona de recarga, el proceso de evolución geoquímica de la composición químicas de las aguas, permite el enriquecimiento de iones en solución, a medida que el agua fluye desde la zona de recarga hacia el área de descarga (Custodio y Llamas, 1976).

Es importante destacar que el ion Ca²⁺ es la especie catiónica dominante en el 80% de las muestras analizadas en el presente estudio; por su parte, Kutos (2012) y Mateus (2015) señalan que el catión dominante en las respectivas áreas estudiadas corresponde al ion Ca²⁺ con valores de fondo de 100 mg/L y 93 mg/L respectivamente; valores cercanos a la mediana registrada en este estudio de 97 mg/L de Ca²⁺.

En este sentido, el proceso de disolución de la calcita (Ecuación 11) presente en la litología de la zona (Filita Tucutunemo, figura 8) permite explicar la presencia de las aguas tipo Ca²⁺-HCO₃⁻. Así como también, el proceso de hidrólisis de silicatos como la plagioclasa cálcica, la augita, entre otros, que predominan en las rocas metamórficas presentes en la zona de estudio, tales como: filitas carbonáceas, esquistos calcáreos y metalavas (CECPV, 2011). En este orden de ideas, se puede asumir que el proceso de interacción agua-roca es el proceso responsable que controla la composición de Ca²⁺ en las muestras de aguas analizadas.

4.3.4.4. Magnesio (Mg²⁺)

El Mg²⁺ al igual que el Ca²⁺, es otro de los cationes predominantes en la composición de las aguas subterráneas estudiadas, en la figura 40 se presenta su distribución espacial en función de su concentración. Se puede observar como la distribución espacial del Mg²⁺ presenta un patrón similar a la del Ca²⁺, esto como consecuencia del comportamiento geoquímico semejante de estos cationes. No obstante, las muestras MASCF-07 y MASSCM-10 ubicadas limítrofes a la Laguna de Taigüaigüay presenta un enriquecimiento de Mg²⁺ en comparación al Ca²⁺, esto se puede explicar a través de la alta capacidad de intercambio iónico de ambas especies, con potenciales iónicos similares o también, a la acción de otros factores como, el climático y el antrópico.



Figura 40. Distribución espacial para el Mg²⁺ (mg/L)

Asimismo, el aporte del Mg²⁺ puede provenir de la meteorización química de las rocas pertenecientes a la Filita Tucutunemo. El CECPV (2011) señala que la Filita de Tucutunemo está constituida por metaconglomerados con cantos volcánicos y fragmentos de basalto en las calizas, lo cual pudiese aportar Mg²⁺ al agua. Asimismo, la Filita de Paracotos presenta metalavas con minerales ferromagnesianos, lo cual pudiese aportar igualmente Mg²⁺ al agua.

En cuanto a los estudios realizados en la zona, Kutos (2012) reporta un intervalo de concentración entre 23 a 59 mg/L y una mediana de 45 mg/L de Mg²⁺. Por su parte Mateus (2015) arroja un intervalo de concentración para Mg²⁺ comprendido entre 9,3 y 33 mg/L y una mediana de 19,6 mg/L.

4.3.5. Variación de la concentración de los aniones HCO_3^{-} , $SO_4^{2^-}$, CI^- y NO_3^{-}

Los aniones presentes en las aguas subterráneas del área de estudio son principalmente el HCO_3^- , $SO_4^{2^-}$, CI^- y en menor proporción el NO_3^- esta secuencia es observada en la figura 41. Dicha secuencia pareciera ser consecuencia del proceso de interacción agua-roca, con el equilibrio CO_2 -H₂O y con la actividad antrópica.

Seguidamente, se hace una breve discusión de la variabilidad de los resultados obtenidos, expresados a través de cajas gráficas y mapas de distribución espacial de la zona de estudio.



Figura 41. Representación gráfica de la concentración de los aniones HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ y NO₃⁻ determinados en la zona de estudio

En ese sentido, en la figura 42 se pueden observar las cajas gráficas para las concentraciones de los aniones antes mencionados.



Figura 42. Cajas gráficas realizadas para los aniones HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ y NO₃⁻ determinados en la zona de estudio

Al observar dichas cajas gráficas se hace evidente, que el anión preponderante en función de la concentración en las muestras de agua es el HCO₃, cuyo valor máximo es de 461 mg/L y un mínimo de 221 mg/L, con una mediana de 310 mg/L. Asimismo, presenta una distribución normal con asimetría positiva, sin la valores anómalos. Los resultados obtenidos presencia de para las concentraciones de HCO₃⁻ en cada una de las muestras son presentados en la tabla A.2 del apéndice A. En este orden de ideas, en cuanto a los estudios realizados previamente en la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay, Kutos (2012) y Mateus (2015) arrojan como valores de fondo 435 mg/L y 211 mg/L respectivamente. Similar al presente estudio, estos autores indican que el ion HCO_3^- es la especie aniónica dominante, con respecto a los aniones restantes.

Por su parte, Davis y Wiest (1971) señalan que la presencia de altas concentraciones del ion HCO_3^- en las aguas subterráneas es producto de la disolución de rocas carbonáticas, en menor proporción por el equilibrio CO_2 -H₂O y por la hidrólisis de silicatos y aluminosilicatos; tales como feldespatos, piroxenos y plagioclasas. Una de las formas que los procesos anteriormente mencionados ocurran simultáneamente, es cuando el agua subterránea que percola a través de las fracturas de la roca migra hacia los acuíferos de la cuenca, se mezcla con el agua meteórica que contiene CO_2 y dicha infiltración introduce HCO_3^- a las aguas subterráneas (Guo y Wang, 2004).

En cuanto a las cajas gráficas obtenidas para los restantes aniones, nótese que para Cl⁻ y NO₃⁻ se obtuvieron distribuciones asimétricas de sesgo negativo y positivo, con máximos valores de concentración para ambas especies de 89 mg/L para el Cl⁻ y 64 mg/L para el NO₃⁻ y medianas de 45 y 5 mg/L respectivamente; a su vez corresponden a los aniones con menores concentraciones en las aguas subterráneas estudiadas. Del mismo modo, el SO₄²⁻ generó una caja gráfica de distribución normal con asimetría positiva con un valor mínimo de 76 mg/L y un valor máximo de 141 mg/L, con una mediana de 101 mg/L, con la presencia de un valor anómalo correspondiente a la muestra MASSC-02.

La presencia del ion Cl⁻ en las aguas subterráneas puede atribuirse al aporte atmosférico debido a que éste anión llega a los acuíferos por la infiltración desde los suelos; sin embargo el aporte atmosférico promedio de este ion es de 0,3 a 3 mg/L (Mateus, 2015). No obstante, al observar la caja gráfica correspondiente a éste ion (figura 42) se visualiza una amplia longitud de la caja, lo que indica una alta variabilidad de los resultados obtenidos, por ende no se puede atribuir únicamente al factor climático como fuente del ion Cl⁻, sumando a esto, que los

valores obtenidos en este estudio superan el intervalo indicado anteriormente. En el mismo orden de ideas, Custodio y Llamas (1976), indica que la presencia de este ion en las aguas subterráneas está asociado a la disolución de de rocas evaporíticas y rocas de origen marino y en menor medida, a la meteorización de rocas ígneas y metamórficas. En función de esto, Mateus (2015) señala que el aporte del ion Cl⁻, puede ocurrir a través de la redisolución de sales presentes en el suelo, las cuales luego son infiltradas hacia el acuífero en los tiempos de lluvia.

Davis y Weist, (1971) indican que los principales aportes de SO₄²⁻ a las aguas subterráneas lo constituyen la lixiviación de terrenos formados en ambientes marinos, así como por la oxidación de sulfuros presentes en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, y por la descomposición de compuestos orgánicos. En atención al marco geológico del área de estudio el SO₄²⁻ contenido en las aguas subterráneas es producto principalmente de la disolución de yeso y anhidrita.

Finalmente, el NO₃⁻ muy raramente está presente como resultado de la disolución de rocas que lo contengan, así que su fuente se asocia principalmente al factor antrópico. Kutos (2012) señala una importante actividad agropecuaria en las zonas aledañas a la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay, cuyo uso de importantes cantidades de fertilizantes puede conllevar a un aumento en la concentración de los aniones mayoritarios en las aguas subterráneas.

A continuación se discute la distribución espacial de los aniones HCO_3^- , $SO_4^{2^-}$, CI^- y NO_3^- a través de los mapas generados.

4.3.5.1. Bicarbonato (HCO₃⁻)

La figura 43 muestra la distribución espacial del HCO₃⁻ en la zona de estudio, nótese que presenta un comportamiento similar al seguido por el pH. Esto permite

indicar que este parámetro parece estar controlado principalmente por la concentración de HCO_3^- (Urritia, 2009).



Figura 43. Distribución espacial para el HCO₃⁻ (mg/L)

Por otra parte, el HCO₃⁻ presenta una distribución parcialmente homogénea a lo largo de la zona de estudio, a excepción de las muestras MASCLC-08 y MASSCM-10 que presentan los valores más altos de concentración. Ya que no se observa una relación espacial entre ambas muestras, se puede atribuir al factor antrópico como una fuente extra de este anión de las mencionadas con anterioridad. En el mismo orden de ideas, Kattan (2006) indica que el HCO₃⁻ también puede provenir de reacciones de oxidación de la materia orgánica. Es importante destacar que la muestra MASSCM-10 está ubicada aledaña a un asentamiento agrícola y la muestra MASCLC-08 se encuentra contigua en un asentamiento urbano e industrial.

De acuerdo a lo antes mencionado, se puede indicar que las altas concentraciones del ion HCO₃⁻ registradas en la zona de estudio pueden estar

82

asociadas a la oxidación de la materia orgánica proveniente de los lixiviados de los vertederos de basura y a las aguas servidas (Mateus, 2015)

4.3.5.2. Sulfato (SO₄²⁻)

En cuanto a la distribución espacial del $SO_4^{2^-}$, la figura 44 señala una distribución aparentemente uniforme en la zona de estudio, a excepción de la muestra MASSC-02 que presenta el valor más alto, el cual posiblemente esté relacionado con las actividades industriales de la Ciudad de Santa Cruz en el Municipio José Ángel Lamas, las cuales son capaces de suministrar cantidades importantes de $SO_4^{2^-}$ a los sistemas de aguas subterráneas (Custodio y Llamas, 1976).

Por otra parte, el uso de fertilizantes y plaguicidas empleados en esta zona agrícola para la optimización de cosechas y calidad de los suelos, constituyen otra fuente del ion $SO_4^{2^-}$, a su vez contribuyen al aumento de las especies iónicas K⁺, Mg^{2^+} y NO_3^- . En este orden de ideas, es posible considerar a la actividad antrópica como un factor modificador de la composición química de las aguas subterráneas de la zona de estudio.

Por su parte, Custodio y Llamas (1976) indican que la fuente principal del ion SO_4^{2-} en las aguas subterráneas se debe a la disolución de sales como yeso y anhidrita. Pero es preciso destacar, que en la Filita Tucutunemo que forma casi la totalidad de la zona de estudio, los minerales anteriormente mencionados no han sido registrados como parte de la litología. No obstante Martínez (2003), reporta la presencia de yeso y anhidrita en la cuenca del Lago de Valencia, debido a esto, no se descarta la posibilidad de la disolución de estos minerales en las aguas estudiadas como fuente del ion SO_4^{2-} .

De acuerdo con Mateus (2015) otra fuente de SO₄²⁻ pero en menor proporción la constituiría la oxidación de sulfuros existentes en minerales como la pirita, esto debido a que en la Filita de Tucutunemo, ha sido reportada la presencia de dicho mineral

83



4.3.5.3. Cloruro (Cl⁻)

El mapa de distribución espacial para el Cl⁻ (figura 45) muestra una tendencia preferencial para las mayores concentraciones obtenidas, ubicándolas en los sectores adyacentes de la Laguna de Taigüaigüay.

Anteriormente se ha mencionado que el principal aporte de Cl⁻, es el proveniente de la disolución de evaporitas como la halita y en menor proporción de la meteorización de rocas ígneas y metamórficas. No obstante, Custodio y Llamas (1976) asegura que los vertidos urbanos e industriales pueden aportar cantidades importantes de este ion. Lo anteriormente expuesto, permite explicar porque en los sectores aledaños a la cuenca de Taigüaigüay se registran las mayores concentraciones de éste anión.

De igual forma, deben resaltarse las condiciones climáticas de la zona de estudio, que pueden facilitar la precipitación de sales durante los eventos de evaporación. En cuanto a estudios realizados en la zona, Mateus (2015) reporta en la región Nor-Este de la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay, un valor mínimo para Cl⁻ de 12 mg/L y máximo de 103 mg/L y un valor de fondo de 76 mg/L. Por su parte Kutos (2012), registró un valor de fondo para el Cl⁻ de 62 mg/L. Se puede observar, que los valores de concentración de Cl⁻ obtenidos en ambos estudios y los registrados en éste trabajo de investigación poseen, una evidente variación en los valores de fondo, lo que podría estar relacionado a las diferentes actividades industriales, urbanas, ganaderas y agrícolas realizadas en la zona.



Figura 45. Distribución espacial para el Cl⁻ (mg/L)

4.3.5.4. Nitrato (NO₃)

Obsérvese en la figura 46 la distribución espacial para el ion NO₃, el cual exhibe una tendencia homogénea en toda la zona de estudio.



Figura 46. Distribución espacial para el NO₃⁻ (mg/L)

En general, las concentraciones de NO₃⁻ superan el límite permitido para consumo, el cual es de 10 mg/L (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995). En este orden de ideas, se hace necesario destacar que en la zona de estudio se desarrollan constantemente actividades de siembra, cultivo y cría de ganado, donde se requiere el uso de fertilizantes, plaguicidas y demás productos de preservación y mejora del rendimiento de suelos y cultivos, por lo que puede inferirse que el principal aporte de éste anión, está directamente relacionado al factor antrópico.

En este sentido Hem (1985), indica que la mayoría de los fertilizantes sintéticos contienen en su composición al nitrógeno, el cual es posteriormente convertido por las bacterias del suelo en NO_2^{-1} y NO_3^{-1} , proceso que es llamado "nitrificación". Por ende, las muestras MMASSC-05 y MASCLC-08 son reflejo de una actividad agrícola rigurosa en la zona de estudio.

4.3.6. Variación de la concentración de la sílice disuelta (SiO₂)

La figura 47 muestra la caja gráfica obtenida para las concentraciones de sílice disuelta (SiO₂) cuyos valores se encuentran reportados en la tabla A.2 del Apéndice A. Nótese que la caja gráfica presenta una distribución normal simétrica, presentando una mediana de 11 mg/L, con un valor máximo de 14 mg/L y mínimo de 8 mg/L. Con la presencia de un valor anómalo correspondiente a la muestra MMASSC-05.

Por su parte, Kutos (2012) y Mateus (2015) reportan valores de fondo para los sectores Sur-Este y Nor-Este de la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay de 43 mg/L y 15 mg/L respectivamente. Se puede apreciar que existe poca variación en el valor de fondo registrado por Mateus (2015) y el presente trabajo de investigación que se enfoca en el sector Nor-Oeste de la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay.



Figura 47. Caja gráfica obtenida para la sílice disuelta (SiO₂)

Porras *et al.* (1985) indican que por lo general la concentración de sílice disuelta (SiO₂) en aguas subterráneas oscila entre 17 mg/L y 25 mg/L, pero pueden

extenderse hasta los 100mg/L; por su parte Hem (1985) reporta valores que están entre 1 mg/L y 30 mg/L. En este sentido, se puede indicar que los resultados obtenidos en este estudio para la sílice disuelta (SiO₂) se encuentran dentro del intervalo reportado para las aguas subterráneas.

Por otro lado, espacialmente se observa una distribución de los valores más bajos de concentración registrados para la sílice disuelta (SiO₂) en el sector Este de la zona de estudio, concordando con el piedemonte de la montaña, y los valores más elevados en el sector Oeste, tal y como se puede apreciar en la figura 48. Se puede asumir que la distribución de SiO₂ posiblemente esté siendo afectada por el factor geomorfológico, dado que está distribución se puede asociar al recorrido que ha tenido el flujo de agua subterránea en la zona, de tal manera que, a medida que se alejan de la zona de recarga, aumenta su tiempo de residencia en el acuífero y la concentración de SiO₂.



Figura 48. Distribución espacial para la sílice disuelta (SiO₂) (mg/L)

En general, las concentraciones de SiO₂ provienen de la hidrólisis de los silicatos y aluminosilicatos, principalmente de plagioclasas y feldespatos (Custodio y Llamas, 1976). En ese sentido, es importante destacar que las aguas subterráneas de la zona de estudio están en contacto con rocas de la Filita Tucutunemo donde se reportaron la presencia de los minerales antes mencionados, de esta manera por procesos de interacción agua-roca la sílice disuelta (SiO₂) es incorporada al medio.

4.4. Relaciones interiónicas

Los resultados obtenidos (Apéndice A), se utilizaron para realizar una serie de relaciones iónicas, que permitan apoyar las diferentes interpretaciones realizadas y de esta manera identificar los procesos hidrogeoquímicos y mecanismo geoquímicos responsables de la composición química de la aguas subterráneas pertenecientes a la zona de estudio.

De acuerdo a lo antes mencionado, en la siguiente sección se discutirán una serie de relaciones interiónicas de interés.

4.4.1. Diagrama de Gibbs

Con el objetivo de identificar cuáles son los posibles procesos que modifican la composición química de las aguas subterráneas del presente estudio, fueron usados los diagramas de Gibbs, basados en los empleados en el estudio llevado a cabo por Sheikhy, *et al.* (2014). Este diagrama permite inferir la presencia de procesos de evaporación, interacción agua-roca o precipitación.

El diagrama de Gibbs consta de dos gráficos, en uno son graficados los SDT en mg/L en el eje Y, y en el eje X la relación $(Na^+ + K^+)/(Na^+ + K^+ + Ca^{2+})$, y en el otro la anterior relación interiónica es sustituida por $CI^-/(CI^- + HCO_3^-)$. Este diagrama posee tres zonas características, a saber: la parte superior, correspondiente a la zona de alta concentración de SDT y elevada relación $(Na^+ + K^+)/(Na^+ + K^+)$

Ca²⁺), relacionada con procesos de evaporación, particularmente importante en áreas áridas donde la evapotranspiración supera los valores de precipitación; la parte central del diagrama de Gibbs, implica que el proceso dominante es la interacción agua-roca; finalmente, la zona inferior donde la concentración de los SDT es muy pequeña, indica que la composición de las aguas está principalmente influenciada por la precipitación atmosférica (Rodríguez, 2009).

En ese orden de ideas, la figura 49 muestra el diagrama de Gibbs para las muestras de aguas subterráneas recolectadas, nótese que el total de las muestras se encuentran ubicadas en la zona central con una ligera tendencia a ubicarse en el campo limítrofe con la zona de evaporación-precipitación, indicando que el proceso que está dominando en la composición química de las aguas estudiadas es el procesos de interacción agua-roca, sin descartar la influencia del factor climático a través del proceso de evaporación-precipitación atmosférica. En ese sentido, durante la precipitación atmosférica ocurre la disolución de las sales acumuladas durante el proceso de evaporación, originando fases evaporíticas que pueden ser posteriormente disueltas durante los eventos de lluvia (Rodríguez, 2009).



Figura 49. (a) Diagrama de Gibbs: relación entre los sólidos disueltos totales y la relación interiónica (Na⁺ + K⁺)/(Na⁺ + K⁺ + Ca²⁺)



Figura 49. (b) Diagrama de Gibbs: relación entre los sólidos disueltos totales y la relación interiónica Cl⁻/(Cl⁻ + HCO₃⁻)

4.4.2. Relaciones interiónicas rHCO₃⁻/Na⁺ frente rCa²⁺/Na⁺ y rMg²⁺/ Na⁺ en función de rCa²⁺/Na⁺

Atendiendo al proceso de interacción agua-roca identificado a través del diagrama de Gibbs, se construyeron las relaciones interiónicas rHCO₃⁻/Na⁺ frente rCa²⁺/Na⁺ y rMg²⁺/ Na⁺ en función de rCa²⁺/Na⁺ empleadas por Venkatramanan *et al.* (2015) esto con el propósito de identificar cuáles de los procesos de interacción agua-roca predominan en el área de estudio; a saber: disolución de carbonatos, disolución de evaporitas o hidrólisis de silicatos.

Este tipo de diagrama (figura 50), utiliza la relación Ca/Na en función de las relaciones HCO₃/Na y Mg/Na, calculados en mEq/L y graficados ambos ejes en escala logarítmica ambos ejes, para de manera similar al diagrama de Gibbs, establecer tres zonas que correspondan a los posibles procesos de interacción agua-roca anteriormente mencionados.

Es importante resaltar que las agrupaciones observadas en la figura 50, concuerdan con las facies hidrogeoquímicas establecidas por el diagrama de Piper en el caso de la correlación HCO₃/Na frente Ca/Na. Por otra parte, las relaciones interiónicas Mg/Na en función de Ca/Na muestra relación directa con las clases propuestas a partir del diagrama de Schoeller y las figuras de Stiff. Permitiendo inferir que para las muestras MASCM-06 y MASCF-07 predomina la meteorización de silicatos; mientras que para las muestras MASSCC-09 y MASSCM-10 tanto el proceso de disolución de carbonatos como la hidrólisis de silicatos influyen sobre la composición química de estas aguas; y finalmente, las restantes muestras están dominadas por el proceso de disolución de carbonatos.



Figura 50. Representación gráfica de las relaciones rHCO₃⁻/Na⁺ frente rCa²⁺/Na⁺ y rMg²⁺/ Na⁺ en función de rCa²⁺/Na⁺

En el mismo orden de ideas, en la figura 51 se gráfica el índice de saturación (IS) para la calcita, el cual fue calculado haciendo uso del programa Aq.qA 1.5

RockWare Inc. 2015. Los IS para la calcita muestran que la mayoría de las muestras se ubican en la zona de sobresaturación; no obstante, las muestras MASSC-03 y MMASCF-07 están insaturadas en este mineral. Por lo tanto, es posible ratificar que la calcita está sometida al proceso de disolución, aportando al agua la presencia de Ca²⁺, Mg²⁺ y HCO₃⁻.

En síntesis, podría señalarse que el proceso que prevalece en la zona es la interacción agua-roca, manifestándose a través de la hidrólisis de calcita y silicatos. Por su parte, las muestras 1, 4, 5 y 2 se encuentran en equilibrio; mientras que las muestras 6, 8, 9 y 10 están saturadas en calcita, apuntando hacia el proceso de precipitación de este mineral.



Figura 51. Índice de saturación (IS) calcita

4.4.3. HCO₃⁻ en función de la conductividad

Anteriormente, se señaló al proceso de disolución de minerales carbonáticos como la calcita, unas de las fases minerales que predomina en la Filita Tucutunemo, como principal fuente de HCO₃⁻. En este orden de ideas, para corroborar la afirmación anterior, se gráfica la relación molar de bicarbonato (HCO₃⁻) expresada en mmol/L, frente a la conductividad mediada en campo.

Nótese, en la figura 52 una clara dispersión en la serie de datos, ya que presenta un coeficiente de correlación de R²=0,4 indicando que esta especie evidentemente tiene más de una fuente hacia las aguas subterráneas, como la asociada al aporte atmosférico, la disolución de carbonatos, hidrólisis de silicatos y la oxidación de la materia orgánica.



Figura 52. Relación entre la concentración de HCO3⁻ y la conductividad de campo

4.4.4. Relación rSO₄²⁻/Ca²⁺

Con la intención de confirmar que la fuente del anión $SO_4^{2^-}$ en las muestras de aguas analizadas, proviene de la disolución de minerales como yeso y/o anhidrita, fases minerales reportadas en la cuenca del Lago de Valencia, de acuerdo con lo señalado por Martínez (2003), se construyó el gráfico de la figura 53, donde evidentemente se observa una alta variabilidad en la serie de datos, con un coeficiente de correlación de 0,6 entre ambas especies. De esta manera, tanto la pendiente obtenida como el coeficiente de correlación permite infirir que el anión $SO_4^{2^-}$ puede estar siendo aportado hacia las aguas subterráneas mediante el uso

extensivo de fertilizantes en la zona de estudio, como a su vez, por la disolución mineral de yeso y/o anhidrita.



Figura 53. Relación entre la concentración de SO₄²⁻ y Ca²⁺

4.4.5. rNa/CI vs conductividad

La Na/CI en función de la conductividad propuesta por Rajmohan y Elango (2004), permite inferir procesos como meteorización de silicatos e intercambio iónico. Los mismos proponen que al ubicar las muestras de agua cuya composición es influenciada por la meteorización de silicatos, la relación molar Na/CI es superior a 1, de manera que minerales como feldespatos reaccionan con el ácido carbónico en presencia de agua, para liberar HCO₃⁻. Por su parte, la zona donde predomina el intercambio iónico, presenta una relación rNa/CI inferior a 1.

En la figura 54, se muestra la relación antes mencionada para las aguas estudiadas. Obsérvese que las muestras se ubican en los dos campos del gráfico, permitiendo indicar que las muestras estudiadas están siendo controladas por procesos de meteorización de silicatos y de intercambio iónico.


Figura 54. Relación entre Na/Cl y la conductividad de campo

4.4.6. Relación entre el Mg²⁺ y el Ca²⁺ en función del SO₄²⁻ y el HCO₃⁻

El proceso de intercambio iónico representa la cantidad de Ca y Mg ganado o perdido, suministrado por la disolución de fases sólidas minerales como yeso, calcita y dolomita. En busca de evaluar el impacto, que puede ejercer este proceso en las aguas bajo estudio, se construyó la relación propuesta por Datta y Tyagi (1996) quienes grafican la relación entre la suma de los cationes $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ en función de la sumatoria de los aniones $HCO_3^- + SO_4^{2-}$ en mEq/L.

En este orden de ideas, se gráfica en la figura 55 la relación antes mencionada, donde nuevamente se puede observar que las muestras MASSC-02, MASSC-05 y MASCLC-08 que se encuentran por encima de la línea 1:1 están siendo afectadas por el proceso de intercambio iónico, de la misma manera, que se evidenció en la figura 54. Las restantes muestras se ubican cercanas o por debajo de la línea 1:1, lo que sugiere que de manera general, estos iones son el resultado de la

disolución de minerales carbonáticos y sulfatados, representados por minerales como calcita, dolomita y yeso (Datta y Tyagi, 1996).



Figura 55. Relación entre el Mg²⁺ y el Ca²⁺ en función del SO₄²⁻ y el HCO₃⁻

4.5. Calidad química de las aguas subterráneas

La calidad de las muestras de agua captadas en el área de estudio es evaluada atendiendo a los intervalos de concentración obtenidos para cada una de las especies químicas determinadas, tomando como valores estándar los 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 6 fueron comparados los límites indicados por el Decreto 883, tanto para los parámetros como para las principales especies químicas consideradas con las obtenidas en este estudio.

El Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995) indica que el valor de pH de las aguas para el uso doméstico, industrial y agrícola debe estar comprendido entre 6,0 y 8,5 unidades y que el límite de los sólidos disueltos totales en las aguas

naturales es de 1500 mg/L y de 2000 µS/cm para el riego; por consiguiente, las aguas evaluadas en este estudio son consideradas aptas para dicho uso.

No obstante, el alto contenido de nitrato (NO_3^{-}) correspondiente a las muestras MASSC-05 y MASCLC-08, según el decreto 883, permite catalogarlas como no aptas para el uso domestico. Sasson *et al.* (1993) señalan que la contaminación de aguas con NO_3^{-} puede provocar toxicidad aguda en seres humanos, sobretodo en infantes y esta enfermedad es conocida como metahemoglobinemia o "enfermedad del niño azul". Así como también, enfermedades tales como; cáncer gástrico, malformación en fetos, hipertensión, entre otras (WHO, 2007).

Tabla 6. 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.

	Límites máximos por Decreto 883 aguas Sub-tipo 1A-1B	Especies químicas (Intervalo obtenido)	Tipo de agua según Decreto 883
рН	6,0-8 5	6,58-7,6	1
K⁺ (mg/L)	NA	1,3-1,9	NA
Na⁺ (mg/L)	200 mg/L	18 – 96	1
Mg ²⁺ (mg/L)	NA	14-53	NA
Ca ²⁺ (mg/L)	NA	30-174	NA
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NA	221-461	NA
SO ₄ (mg/L)	400 mg/L	76-141	1
Cl ⁻ (mg/L)	600 mg/L	12-89	1
NO₃ ⁻ (mg/L)	44 mg/L	1-64	Las muestras MASSC- 05 y MASCLC-08 superan el límite permitido
SDT (mg/L)	1500 mg/L	535-912	1
NA= No Aplica	•	•	•

5. CONCLUSIONES

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

- Atendiendo a la concentración de sólidos disueltos totales (SDT) el 100% de las aguas subterráneas estudiadas, se clasifican como aguas dulces.
- En la zona de estudio se identificaron la presencia de dos facies hidrogeoquímicas, a saber: bicarbonatadas sódicas (Na⁺-HCO₃⁻) correspondiente a las muestras MASSM-06 y MASCF-07 y bicarbonatadas cálcicas (Ca²⁺-HCO₃⁻), asociada a las muestras restantes.
- La distribución de sílice disuelta (SiO₂) a lo largo del área de estudio, no presentó variaciones significativas; y su presencia se atribuye a la meteorización de silicatos.
- 4. El proceso que controla la composición química de las aguas de la localidad es principalmente el de interacción agua-roca, manifestado a través de la disolución de minerales como los carbonatos de calcio y magnesio, además de la hidrólisis de silicatos y aluminosilicatos. Igualmente, el proceso de intercambio catiónico, así como la precipitación de calcita, parece estar operando en las aguas estudiadas.
- Los factores que se consideran responsables de la composición química de las aguas del Municipio José Ángel Lamas perteneciente al Estado Aragua, son principalmente la actividad antrópica, además de la litología y los cambios climáticos.
- 6. En atención al Decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5021, 1995) en cuanto a los valores de NO₃⁻ para la calidad química de las aguas subterráneas, se puede señalar que el 80% son tipo 1; mientras que el 20% restante correspondiente a las muestras MASSC-05 y MASCLC-08 son tipo 2 y no pueden estar disponibles para el uso doméstico.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio de los elementos traza como; Cd, Hg, Li, B, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr y Ba en toda la zona de estudio, con el fin de conocer en qué concentraciones están presentes estas especies en las aguas y conocer en qué grado están afectando la calidad química de las mismas.
- 2. Realizar un estudio isotópico en las aguas de la zona, para así de esta manera identificar zonas de recarga, origen y procesos de evaporación.
- 3. Emplear técnicas y métodos geofísicos en el área de estudio, que permitan proponer un modelo del o los acuíferos presentes en el área de estudio.
- 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.
- 5. Tomar muestras de aguas superficiales en campañas de muestreo futuras.

7. BIBLIOGRAFÍA

Aguerrevere S. y G. Zuloaga. (1937). *Observaciones Geológicas de la parte central de la Cordillera de la Costa, Venezuela*. Boletín de Geología y Minas, Caracas, 1(2-4): 8-24p.

Alvarado, J. (1989). *Regiones y características hidrogeológicas de Venezuela*. VII Congreso Geológico Venezolano, Barquisimeto, Edo. Lara. Tomo III. 960 –979p.

American Public Health Association (APHA) (1995). *Standard methods for examination of water and waste water.* 18th Ed. Editorial Joint Board. Washington. 874p.

American Public Health Association (APHA) (2005). *Standard methods for examination of water and waste water.* 21th Ed. Editorial Joint Board. New York. 540-790p.

Ayala, L. (2006). Procesos, factores y calidad química de las aguas subterráneas de la región de Santa Ana, Península de Paraguaná, Estado Falcón. Universidad Central de Venezuela, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. 142p.

Bell, J. (1968). *Geología del Área de Camatagua, Estado Aragua, Venezuela.* Boletín de Geología, Caracas, 9(18): 291-440p.

Benjamini, C., Shagam R. y A. Menéndez. (1986). *Formación Tucutunemo*. Memoria VI Congreso Geológico Venezolano, Boletín Geológico, Caracas, 10:655p.

Biondo, L. y Esteves, N. (2010). *Evaluación Hidrogeológica de la Laguna de Taiguaiguay, Municipio Zamora, Estado Aragua*. Universidad Central de Venezuela, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería, Escuela de Geología, Minas y Geofísica. 139p.

Campos, A. (1998). *Procesos del ciclo hidrológico*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Facultad de Ingeniería. México. 150p.

Código Estratigráfico de las Cuencas Petrolíferas de Venezuela (CECPV). (2011). PDVSA. Disponible: http://www.pdv.com/lexico/lexicoh.htm Consulta: [2015, Enero].

Collazo, M. y Montaño J. (2012). *Manual de aguas subterráneas.* Ministerio de agricultura, ganadería y pesca. Montevideo, Uruguay. 121p.

Custodio, E. y Llamas, M. (1976). *Hidrología Subterránea*. Ediciones Omega. Barcelona, España. 2359p.

Datta, P. y Tyagi, S. (1996). *Major ion chemistry of groundwater in Delhi area: Chemical weathering processes and groundwater regime*. Journal of the Geological Society of India. 47:179–188p.

Davis, S. y De Weist, R. (1971). *Hidrogeología.* Editorial Ariel, S. A. Barcelona. 563p.

Dengo, G. (1951). *Geología de la región de Caracas.* Boletín Geológico, Caracas, 1(1): 39-115p.

Duran, D. y Lobo C. (2004). Evaluación Hidrogeológica de las Reservas de Agua Subterránea del Acuífero de Los Llanos de Calabozo, Estado Guárico, con el

apoyo de Técnicas Nucleares. Trabajo Especial de Grado. Inédito. Universidad de Los Andes, Mérida, 197p.

Escalona, G. (2012). Caracterización geoquímica de las aguas subterráneas pertenecientes a las zonas Guacuripia- el Palmar, Estado Bolívar. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas.191p

Escalona, G. y Marrero, S. (2013). *Hidrogeoquímica de las Aguas Subterráneas Pertenecientes a las Zonas Guacuripia-El Palmar, Estado Bolívar*. Geos 44:51-57p.

Evans, J. y Perlman, H. (2011). *El Ciclo del Agua.* USGS. Disponible: http://ga.water.usgs.gov/edu/watercyclespanishhi.html [Consulta: 2014, Octubre].

Fagundo, C., Juan R. (2007). *Contribuciones al desarrollo de la hidrogeoquímica*. Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional. La Habana, Cuba. 30p.

Fernández, A. (2008). Los hidrogramas y otros sistemas de representación del quimismo de las aguas. 2^{da} Edición. Editorial Grafinat. España. 78p.

Fetter, C. (1994). *Applied Hydrogeology*. 3th Edition. Prentice-Hall, New Jersey, USA. 588p.

Freeze, R.A.; and J.A. Cherry. (1979). *Groundwater*. Inc., Englewood Cliffs: Prentice-Hall, New Jersey. 604p.

Gaceta Oficial N° 5.021 (1995). Decreto 883, Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o efluentes líquidos. República de Venezuela.

Gómez, M., Moriena, R., Felizzia J. y Schiavo, H. (2009) *Caracterización hidrogeoquímica e identificación de procesos de mezcla en un acuífero afectado por un vertedero municipal no controlado*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. Volumen 61, núm. 3. 437-450p.

González de Juana, C.; Iturralde de Arozena, J. y Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas.* Ediciones Foninves. Primera Edición. 1031p.

González, L., (1972). *Geología de la Cordillera de la Costa, zona centro occidental*. IV Congreso Geológico Venezolano, Caracas. Boletín Geológico, Caracas, 5(3): 1589-1616p.

Grande, S. (1995) *Caracterización geoquímica de la metalavas del Miembro Los Naranjos, Formación Tucutunemo, Aragua Central, y su interpretación tectónica.* Universidad Central de Venezuela, Trabajo de ascenso, Facultad de Ingeniería, Escuela de Geología, Minas y Geofísica. 197p.

Guo, H., y Wang, Y., (2004). *Hydrogeochemical processes in shallow quaternary aquifers from the northern part of the Datong Basin, China*. Applied Geochemistry. 19: 19-27p.

Hackley P., Urbani, F., Karlsen, A., y Garrity, C. (2005). *Geologic Shaded Relief Map of Venezuela*. U.S. Geological Survey, Open File Report 2005-1038. Disponible: http://pubs.usgs.gov/of/2005/1038 [Consulta: 2015, Diciembre].

Hem, J. D. (1985). Study and interpretation of the characteristics of natural water.U.S. Geological Survey. Washington. 363p.

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. 110p.

Kattan, Z. (2006). Characterization of surface water and groundwater in the Damascus Ghotta basin: hydrochemical and environmental isotopes. Environmental Geology 51:173-201p.

Krishna, S., Logeshkumaran, A., Magesh, N., Godson, S. y Chandrasekar, N. (2014). *Hydro-geochemistry and application of water quality index (WQI) for groundwater quality assessment, Anna Nagar, part of Chennai City, Tamil Nadu, India. Applied Water Science*. Article ID: DOI 10.1007/s13201-014-0196-4. 15p.

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 Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.
106p.

MARNR. Dirección de Hidrología. (1983). *Estudio Hidrogeológico preliminar de la cuenca del Lago de Valencia*. Caracas. 32p.

Martínez, M. (2003). *Caracterización geoquímica de las aguas subterráneas de la cuenca del Lago de Valencia, Estado Carabobo, Venezuela*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. 103p.

Mateus, N. (2015). Estudio de la calidad química y tipos de aguas subterráneas presentes en la cuenca de la Laguna de Taigüaigüay, Estado Aragua, Venezuela.
Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas. 188p.

Menéndez, V. (1966). *Tectónica de la parte central de las Montañas Occidentales del Caribe, Venezuela*. Boletín de Geología, Caracas, 8(15): 116-139p.

Molina, Y. (2006). *Evaluación de los recursos hídricos subterráneos del acuífero de Maracay, Estado Aragua.* Trabajo Especial de Grado. Escuela de Ingeniería Geológica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida. 270p.

Monjerezi, M., Vogt, R., Aagaard, P., y Saka, J. (2011) *Hydro-geochemical* processes in an area with saline groundwater in lower Shire River valley, Malawi: *An integrated application of hierarchical cluster and principal component analyses* Applied Geochemistry. Volume 26. 1399-1413p.

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.

Navarro, E. (1983). Geología y petrogénesis de las rocas metavolcánicas del Grupo de Villa de Cura. Geos, UCV, Caracas, (28): 170-317p.

Navarro, E., M. Ostos y F. Yoris. (1988). Revisión y redefinición de unidades litoestratigráficas y síntesis de un modelo tectónico para la evolución de la parte Norte-central de Venezuela durante el Jurásico Medio - Paleógeno. Acta Científica Venezolana, 39: 427-436p.

Nelson, D. (2002). *Natural Variations in the Composition of Groundwater.* Drinking Water Program. Groundwater Foundation Annual Meeting. Springfield, Oregon. 5-40p.

Olivar, M. y Pedrique R. (2006) *Evaluación hidrogeológica del valle del río Tucutunemo, Municipio Zamora, Estado Aragua*. Universidad Central de Venezuela, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería, Escuela de Geología, Minas y Geofísica. 135p.

Piper, A. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water - analyses. American Geophysical Union, Volume 25. 914 – 928p.

Porras, J., Nieto, P., Alvarez-Fernández, C., Fernández, A. y Gimeno, M. (1985). *Calidad y Contaminación de las aguas subterráneas en España. Instituto Geológico y Minero de España* (I.G.M.E.). Disponible: http://aguas.igme.es/igme/publica/libro43/lib43.htm [Consulta: 2014, Noviembre]

Rajmohan, N. y 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 46:47–61p.

Rodríguez, S. (2009). Facies hidrogeoquímicas de las aguas subterráneas del sector Oeste de la sub cuenca del río Zuata del área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra. 120p.

Sánchez, F. (2004) *Hidroquímica, conceptos elementales*. Universidad de Salamanca. España. Disponible: http://web.usal.es/javisan/hidro [Consulta: 2015, Diciembre].

Sasson, A. (1993). La alimentación del hombre del mañana. UNESCO, Reverte S.A. Barcelona. 250p.

Sheikhy, T., Firuz, M., Zaharin, A., Azmin, W., Juahir, H., y Fakharia, K., (2014) Identification of the Hydrogeochemical Processes in Groundwater Using Classic Integrated Geochemical Methods and Geostatistical Techniques, in Amol-Babol Plain, Iran. Scientific World Journal. Volume 2014. Article ID 419058. 15p.

Smith, J. (1952). *Geología de la región de Los Teques – Cúa*. Boletín de Geología, Caracas, 2(6): 333-406p.

Tarbuk, E. J. y Lutgens, F. K., (1999). *Ciencias de la Tierra: Una Introducción a la Geología Física*. Prentice Hall. Madrid. 616p.

Todd, D. (1959). *Ground water hydrology*.Toppan Company, John Wiley & Sons, INC. New York-USA. 336p.

Urbani, F. (1999). *Revisión de las unidades de rocas ígneas y metamórficas de la Cordillera de la Costa, Venezuela*. Revista Geos. UCV. 33: 1-170p.

Urrutia, E. (2009). Estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas del sector Este de la sub cuenca del río Zuata del área Junín de la Faja Petrolífera del Orinoco. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas. 120p.

USGS Interest Publication, (1999). *Ground Water*. Disponible: http://pubs.usgs.gov/gip/gw/ [Consulta: 2015, Enero].

Venkatramanan, S., Chung, S., Rajesh, R., Lee, S., Ramkumar, T. y Prasanna, M. (2015). *Comprehensive studies of hydrogeochemical processes and quality status of groundwater with tools of cluster, grouping analysis, and fuzzy set method using GIS platform: a case study of Dalcheon in Ulsan City, Korea.* Environmental Science and Pollution Research. Article ID: DOI 10.1007/s11356-015-4290-4. 17p.

Weber, W. (2003). *Control de la calidad del agua, Procesos fisicoquímicos.* Editorial Reverté, S.A. España. 215p.

White, D. (1957). *Magmatic, connate and metamorphic waters*. Bulletin of the Geological Society of America. Vol. 68, 1659 – 1682p.

World Health Organization (WHO). (2007). *Nitrate and nitrite in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.* http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitratenitrite2ndadd.pdf [Consulta: 2016, Marzo]

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, 199p.

Zambrano, F. (1999). *Caracterización geoquímica de las aguas subterráneas en el Estado Táchira*. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas. 109p.

8. APÉNDICE

8.1. Apéndice A

- Ubicación geográfica, profundidad y parámetros fisicoquímicos medidos durante la etapa de campo en los pozos muestreados en la zona de estudio.
- Concentraciones determinadas en mg/L para las especies químicas Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, sílice disuelta (SiO₂) y SDT.
- Concentraciones determinadas en mEq/L para las especies químicas Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, sílice disuelta (SiO₂) y SDT.
- Comparación entre los métodos para la determinación de los aniones SO₄²⁻ y Cl⁻.

Apéndice A

Muestra	Tino	Ubicación	geográfica	Conductividad	nН	Temperatura	Profundidad
Widestia	Tipo	E	N	(µS/cm)	рп	(°C)	(m)
MASSC-01	pozo	663035	1126011	650	7,03	28,3	n/d
MASSC-02	pozo	663189	1126094	1086	6,58	30,0	n/d
MASSC-03	pozo	663540	1126340	706	6,74	28,6	140
MASSC-04	pozo	663386	1125700	655	6,98	27,7	n/d
MASSC-05	pozo	66255	1125375	956	6,80	28,3	n/d
MASSM-06	pozo	670710	1122538	762	7,60	29,2	90
MASCF-07	pozo	669996	1119337	921	7,15	28,4	70
MASCLC-08	pozo	670189	1125245	1112	6,91	27,8	>100
MASSC-09	pozo	663459	1122343	866	7,50	29,2	>100
MASSCM-10	pozo	663484	1122187	1220	7,44	28,1	>100

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

 Tabla A.2. Concentración de las especies químicas mayoritarias, minoritarias y sólidos disueltos totales de las muestras de agua captadas

Muestras	K⁺	Na⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃	SO42	CI	NO ₃	SiO ₂	SDT
	± 0,1 mg/L	±1 mg/L	± 1 mg/L	±1 mg/L	±1 mg/L	± 4 mg/L	±1 mg/L	±1 mg/L	±1 mg/L	±1 mg/L
MASSC-01	1,6	20	26	89	336	84	12	2	11	580
MASSC-02	1,9	27	47	174	383	222	44	1	12	912
MASSC-03	1,9	18	29	97	262	130	12	2	11	563
MASSC-04	1,8	20	27	98	280	82	14	2	11	535
MASSC-05	1,8	28	40	141	309	141	46	46	16	769
MASCM-06	1,3	95	14	46	311	76	36	4	10	594
MASCF-07	1,9	96	50	30	221	97	89	34	8	627
MASCLC-08	1,3	20	53	164	401	119	48	64	9	880
MASSCC-09	3,4	48	29	84	307	86	67	5	14	645
MASSCM-10	2,3	67	51	120	461	106	88	7	10	912

Apéndice A

							0	,
Muestras	K [⁺] mEq/L	Na [⁺] mEq/L	Mg ²⁺ mEq/L	Ca ²⁺ mEq/L	HCO ₃ mEq/L	SO₄ ²⁻ mEq/L	Cl ⁻ mEq/L	NO ₃ mEq/L
MASSC-01	0,04	0,8	2,1	4,5	5,5	1,7	0,3	0,03
MASSC-02	0,05	1,2	3,8	8,7	6,2	4,4	1,2	0,02
MASSC-03	0,05	0,8	2,4	4,9	4,3	2,6	0,3	0,03
MASSC-04	0,04	0,9	2,2	4,9	4,6	1,6	0,4	0,03
MASSC-05	0,04	1,2	3,3	7,1	5,0	2,8	1,3	0,73
MASCM-06	0,03	4,1	1,1	2,3	5,1	1,5	1,0	0,07
MASCF-07	0,05	4,1	4,1	1,5	3,6	1,9	2,5	0,55
MASCLC-08	0,03	0,8	4,3	8,2	6,5	2,4	1,4	1,03
MASSCC-09	0,09	2,1	2,4	4,2	5,0	1,7	1,9	0,09
MASSCM-10	0,06	2,9	4,2	6,0	7,5	2,1	2,5	0,12

Tabla A.3. Concentración en mEq/L de las especies químicas mayoritarias y minoritarias de las muestras de agua captadas

Apéndice A

Muestras	SO₄ ²⁻ (± 4 mg/L) Turbidimetría	Cl ⁻ (± 1 mg/L) Método argentométrico	SO ₄ ^{2⁻} (± 1 mg/L) Cromatografía lónica INTEVEP	Cl ⁻ (± 1 mg/L) Cromatografía lónica INTEVEP	SO4 ²⁻ C.V	CI ⁻ C.V
MASSC-01	84	12	73	11	5	1
MASSC-02	222	44	206	40	3	4
MASSC-03	130	12	109	13	6	1
MASSC-04	82	14	74	11	4	9
MASSC-05	141	46	129	42	3	4
MASCM-06	76	36	60	33	8	3
MASCF-07	97	89	82	87	6	1
MASCLC-08	119	48	106	48	4	1
MASSCC-09	86	67	67	60	9	4
MASSCM-10	106	88	89	83	6	2
				Promedio C.V	5	3

 Tabla A.4. Comparación entre los métodos para la determinación de los aniones $SO_4^{2^-}$ y Cl.

8.2. Apéndice B

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.
- Estandarización de la solución patrón de H₂SO₄ con un patrón primario de CaCO₃ de concentración aproximadamente 0,05 N.
- 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 $(V_t + V_a)x10^{(-pH)}$, 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:

$C_{aCO} = \frac{V_{H2SO4} \times N_{H2SO4} \times PM_{CaCO3} \times 1000}{V_{H2SO4} \times PM_{CaCO3} \times 1000}$	$HCO_{-}ma/I = \frac{V_{H2SO4} \times N_{H2SO4} \times PM_{HCO3-} \times 1000}{V_{H2SO4} \times PM_{HCO3-} \times 1000}$
$V_{alicuota} \times 2$	V _{alicuota}



Figura B.1. Curvas del método de Gran (a) muestra MASSC-01, (b) muestra MASSC-02, (c) muestra MASSC-03 y (d) muestra MASSC-04



Figura B.2. Curvas del método de Gran (e) muestra MASSC-05, (f) muestra MASCM-06, (g) muestra MASCF-07 y (h) muestra MASCLC-08



Figura B.3. Curvas del método de Gran (i) muestra MASSC-09 y (j) muestra MASCM-10

8.3. Apéndice C

Método de determinación de SO₄²⁻ por turbidimetría y curva de calibración

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA FACULTAD DE CIENCIAS CENTRO DE QUÍMICA ANALÍTICA DIVISIÓN DE SERVICIOS

Procedimiento:

- Se preparan patrones de SO₄²⁻ en un intervalo de concentración entre 10 y 25 ppm.
- Se realiza el cálculo respectivo para que la muestra tenga una concentración que este en el medio de los patrones que se usan para la curva de calibrado.
- Tanto muestras como patrones llevarán 2 mL de solución acondicionadora y 0,5 g aproximadamente de BaCl₂. Estas cantidades corresponden para un volumen de enrase de 100 mL.
- 4. La solución acondicionadora se debe preparar de la siguiente manera:
 - Disolver 75 g de NaCl en 200 mL de agua destilada, añadir luego 30 mL de HCl concentrado, después de que la solución tome temperatura ambiente añadir 100 mL de Etanol y añadir 50 mL de Glicerina. Mezclar todo y llevar a volumen final de 500 mL con agua destilada.
- 5. Preparar un blanco.

- Finalizado la preparación de muestra y patrones se llevan las soluciones al espectrofotómetro para trabajar a 420 nm con celdas de 1 cm de paso óptico.
- 7. Graficar la absorbancia Vs Concentración y luego por interpolación se hallan los valores de concentración de las muestras.



Figura C.1. Curva de calibración SO₄²⁻

8.4. Apéndice D

Método argentométrico para la determinación de Cloruros

Resumen del método para la determinación de Cloruros según el método de titulación 4500-Cl⁻ B (*APHA*, 2005).

Procedimiento:

- 1. Preparación de una solución patrón de AgNO₃ aproximadamente 0,01 N.
- Estandarización de la solución patrón de AgNO₃ con un patrón primario de NaCI de concentración aproximadamente 0,01 N.
- 3. Preparación de una solución indicadora de K₂CrO_{4.}
- 4. Tomar un volumen de alícuota adecuado y titular la muestra directamente si el pH se encuentra en el rango de 7 a 10.
- Añadir 1 mL de solución indicadora de K₂CrO₄ y homogenizar hasta obtener un color amarillo brillante.
- Dejar caer gota a gota con el titulador, la solución titulante de nitrato de plata 0,01 N manteniendo la muestra en agitación permanente hasta que la muestra vire a color rojo ladrillo. Anotar los mL de solución de titulante consumidos.
- 7. Calcular los mg/L de Cloruros de la forma:

$$Cl^{-} \frac{mg}{L} = \frac{(A - B) \times N \times 35450}{mL \, muestra}$$
 Ecuación D. 1

De donde:

- A: Volumen de solución de AgNO₃ gastado en la titulación de la muestra, en mL.
- **B**: Volumen de solución de AgNO₃ gastado en la titulación del blanco, en mL.
- N: Normalidad de la solución AgNO₃.

8.5. Apéndice E

Método del complejo azul para la determinación de Sílice y curva de calibración

Resumen del método para la determinación de Sílice según el método 4500-SiO₂ (*APHA, 2005*).

Procedimiento:

- Preparación de una solución patrón de 50 ppm de SiO₂, a partir de un patrón primario de silicato de sodio nonahidratado. A partir de la solución de 50 ppm preparar los patrones de 0,5 ppm, 1 ppm, 1,5 ppm, 2 ppm y 4,0 ppm de SiO₂.
- Preparar una solución de ácido tartárico al 10% y una solución de H₂SO₄
 1:1.
- 3. La solución reductora se debe preparar de la siguiente manera:
 - Pesar 0,7 g de sulfito de sodio, disolver en 10ml de agua. Pesar 0,15 g de ácido 1-amino-2naftol-4sulfúrico y agregar a la solución anterior. Pesar 9 g de bisulfito de sodio y disolverlo en 90 mL de agua. Agregar la última solución a la primera. Por último, guardar en un envase plástico.
- Preparar una solución de Molibdato de Amonio disolviendo 7,5 g de la sal en 75 mL de agua, añadir 10 mL de H₂SO₄ relación 1:1 y enrasar a 100 mL.
- Se realiza el cálculo respectivo para que la muestra tenga una concentración que este en el medio de los patrones que se usan para la curva de calibrado.
- 6. Tanto muestras como patrones llevarán 1mL de Molibdato de Amonio, dejar reposar la solución por 10 min hasta obtener una coloración turbia amarilla,

posteriormente añadir 4 mL de ácido tartárico al 10%, agregar 1 mL de solución reductora y enrasar en balones de 100 mL. Dejar reposar las soluciones por 30min hasta obtener la máxima intensidad del color azul correspondiente al complejo silicomolibdato.

- Finalizado la preparación de muestra y patrones se llevan las soluciones al espectrofotómetro para trabajar a 680 nm con celdas de 1 cm de paso óptico.
- 8. Graficar la absorbancia Vs Concentración y luego por interpolación se hallan los valores de concentración de las muestras.



Figura E.1. Curva de calibración Sílice

8.6. Apéndice F

Curvas de calibración para cationes



Figura F. Curvas de calibración para cationes (a) K^+ , (B) Na^+ , (c) $Mg^{2+} y$ (d) Ca^{2+} .

8.7. Apéndice G

Balance lónico

El balance iónico se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

 $Balance \ i \acute{o}nico = \frac{\sum [cationes] - \sum [aniones]}{\sum [cationes] + \sum [aniones]} \times 100 \qquad Ecuaci\acute{o}n \ G.1$

Musstras	Cationes	Aniones	% B.I.
Muestras	(± 1 mEq/L)	(± 1 mEq/L)	(±1%)
MASSC-01	7	8	0
MASSC-02	14	12	7
MASSC-03	8	7	5
MASSC-04	8	7	9
MASSC-05	12	10	8
MASCM-06	8	8	-1
MASCF-07	10	9	6
MASCLC-08	13	11	9
MASSCC-09	9	9	0
MASSCM-10	13	12	4

Tabla G.1.: Balance iónico porcentual o	obtenido para las (10) diez muestras captadas	en la zona de
	ootudio		

8.8. Apéndice H

Conductividad teórica

La conductividad teórica fue calculada mediante el software Aq.qA 1.5 *RockWare Inc.* 2015, el programa usa como protocolo para el cálculo el *Standard Method 2510-A* (APHA, 2005), el cual aplica las siguientes ecuaciones y tablas para el cálculo de la conductividad teórica.

$$k^{\circ} = \sum |Z_{i}| (\times_{+i}^{\circ})(mM_{i}) + \sum |Z_{i}| (\times_{-i}^{\circ})(mM_{i}) \qquad (Ecuación H.1)$$
$$FI = \frac{\sum Z_{i}^{2} (mM_{i})}{2000} \qquad (Ecuación H.2)$$
$$y = 10^{-0.5[FI^{1/2}(1+FI^{1/2})-0.3FI]} \qquad (Ecuación H.3)$$

Conductividad teórica (25 °C) = $k^{\circ}y^{2}$

De donde:

- $k^{\circ} = Conductividad especifica$
- $|Z_i| = Valor absoluto de la carga del ión$
- $mM_i = Concentración en milimolar del ión$
- $\times_{+i}^{\circ} = Conductancia equivalente catión$
- $\times_{-i}^{\circ} = Conductancia equivalente anión$

FI = fuerza iónica

Catión	λ,	Anión	λ.
H⁺	350	OH	198,6
1/2Ca ²⁺	59,5	HCO ₃	44,5
1/2Mg ²⁺	53,1	1/2CO ₃ ²⁻	72,0
Na⁺	50,1	1/2SO4 ²⁻	80,0
K+	73,5	Cl	76,4
NH_4^+	54,0	NO ₃	71,4

Tabla H.1. Conductancias equivalentes, $\lambda_{+}^{"} y \lambda_{-}^{"}$, (mho-cm²/Eq) para iones en agua a 25 °C.(Standard Method 2510-A, 2000)

Tabla H.2. Conductividad teórica obtenida para las (10) diez muestras captadas en la zona de estudio

Muestras	Conductividad teórica a 25 °C (µS/cm)	Conductividad de campo (µS/cm)
MASSC-01	680	650
MASSC-02	1182	1086
MASSC-03	716	709
MASSC-04	668	655
MASSC-05	994	956
MASSM-06	730	762
MASCF-07	889	921
MASCLC-08	1097	1112
MASSC-09	849	866
MASSCM-10	1143	1220

8.9. Apéndice I

Parámetros estadísticos

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

:

$\overline{X} = \frac{\sum x_i}{n}$	Ecuación H.1	\overline{X} = Promedio. x_i = Concentración de las especies químicas. n = número de muestras.
$s = \frac{\sqrt{\sum (x_i - \overline{X})^2}}{(n-1)}$	Ecuación H.2	s = Desviación estándar.
$CV = \frac{s}{\overline{X}} \times 100\%$	Ecuación H.3	CV = Coeficiente de variación
$Sm = Sb + 3 \times Sa$	Ecuación H.4	Sm = Mínima señal analítica. Sb = Promedio del intercepto de la recta de regresión. Sa = Desviación estándar del intercepto.
$LD = \frac{(Sm - Sb)}{m}$	Ecuación H.5	LD = Limite de detección m = peendiente





Figuras de Stiff

Figura J.1. Figuras de Stiff: (a) muestra MASSC-01, (b) muestra MASSC-02.



Figura J.2. Figuras de Stiff: (c) muestra MASSC-03, (d) muestra MASSC-04 y (e) muestra MASSC-05.



Figura J.3. Figuras de Stiff: (f) muestra MASCM-06, (g) muestra MASCF-07 y (h) muestra MASCLC-08



Figura J.4. Figuras de Stiff: (i) muestra MASSC-09 y (j) muestra MASCM-10.