



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**IDENTIFICACIÓN DE LOS PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS EN EL LAGO TZISCAO
PERTENECIENTE AL SISTEMA LAGUNAR MONTEBELLO MEDIANTE MODELACIÓN
INVERSA EN EL SOFTWARE PHREEQC.**

Tesis

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

Alan Sánchez Delgado



Ciudad Universitaria, CDMX. 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	Profesor: GARCÍA GONZÁLEZ SERGIO ADRIAN
VOCAL	Profesor: LAZCANO ARRIOLA LUZ MARIA
SECRETARIO	Profesor: GARCÍA VILLANUEVA LUIS ANTONIO
1er. SUPLENTE	Profesor: ANDRACA AYALA GEMA LUZ
2° SUPLENTE	Profesor: MENDOZA CAMPOS ALEJANDRA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**FACULTAD DE INGENIERÍA, DIVISIÓN DE INGENIERÍAS CIVIL Y GEOMÁTICA,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL.**

ASESOR DEL TEMA:

Luis Antonio García Villanueva

SUSTENTANTE:

Alan Sánchez Delgado

Resumen

El lago de Tzisco es uno de los cuerpos de agua pertenecientes al Parque Nacional Lagunas de Montebello (PNLM) localizado en la parte sur sureste del estado de Chiapas. Su importancia radica en su gran actividad turística por condiciones de extensión y asentamiento próximo, razón por la cual son numerosos los factores antropogénicos que promueven la transformación de áreas naturales dentro del mismo.

En este trabajo se utilizó la herramienta del modelado hidrogeoquímico inverso mediante el software PHREEQC, con el cual se identificaron y estimaron los procesos hidrogeoquímicos predominantes del sitio por medio de 33 puntos de muestra distribuidos en los cuerpos de agua Montebello, Cinco Lagos, Pojoj y Tzisco.

Previa la ejecución del modelo se desarrolló un análisis estadístico, simplificación y representación gráfica de muestras, así como un análisis de sitio cuya comparación de resultados concuerdan con la presencia de aguas tipo cálcico-magnésicas bicarbonatadas, sugiriendo la factibilidad del modelo planteado.

Los resultados de las modelaciones indican que los principales procesos que gobiernan la interacción agua-roca en la zona son: la hidratación de anhidrita y posterior disolución-precipitación de yeso en gran proporción, una transferencia mínima o equilibrio en minerales carbonatados y haluros como calcita, dolomita, silvita y halita, sin embargo, las concentraciones de elementos como nitrógeno y fósforo dentro del cuerpo de agua sugieren fuentes de contaminación antropogénicas, mientras que la salinidad relativamente baja indica que las aguas son poco evolucionadas o que han tenido poco transporte.

Índice General

Introducción	1
Capítulo 1 - Generalidades	2
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Objetivo general	3
1.3 Objetivos particulares	3
1.4 Alcance y limitaciones.....	3
Capítulo 2 - Hidrología	4
2.1 El agua y su importancia.....	4
2.2 Estructura molecular del agua	5
2.3 Algunas propiedades del agua.....	7
2.4 Ciclo del agua y distribución	9
2.5 Calidad del agua	11
Capítulo 3 - Geología	17
3.1 Minerales y su formación	17
3.2 Clasificación de los minerales.....	18
3.3 Rocas e intemperismo	20
3.4 Clasificación de las rocas.....	22
3.5 El ciclo de las rocas	28
3.6 Suelo.....	28
Capítulo 4 - Hidrogeoquímica	30
4.1 Introducción	30
4.2 Concentración termodinámica	30
4.3 Actividad de un ion y fuerza iónica.....	32
4.4 Condición de electroneutralidad.....	34
4.5 Ley de acción de masas	35
4.6 Equilibrio químico.....	35
4.7 El efecto del ion común.....	38
4.8 Cinética química en el equilibrio	39
4.9 Índice de saturación	41
4.10 Procesos que modifican la química del agua	42
4.11 Índices hidrogeoquímicos	48

4.12 Clasificación geoquímica de las aguas	50
4.13 Interpretación gráfica hidrogeoquímica	53
Capítulo 5 - Modelación hidrogeoquímica	60
5.1 Introducción	60
5.2 Métodos de estimación	60
5.3 Método del modelo como estimación.....	61
5.4 PHREEQC versión 3.....	65
5.5 Modelación inversa en PHREEQC	65
5.7 Metodología	68
Capítulo 6 - Sitio de estudio	69
6.1 Descripción geográfica.....	69
6.2 Relevancia de la zona de estudio	71
6.3 Características físicas.....	71
6.4 Antecedentes	76
Capítulo 7 - Análisis de datos y construcción del modelo	82
7.1 Recopilación de datos y análisis fisicoquímicos.....	82
7.2 Procesamiento de los resultados del muestreo	87
7.3 Análisis estadístico y gráfico de resultados experimentales	89
7.4 Procesamiento y análisis de los resultados de la modelación	97
7.5 Discusión de resultados.....	100
Capítulo 8 Conclusiones y recomendaciones	103
Referencias bibliográficas.....	104

Índice de tablas

Tabla 2.1 Inventario de cantidades de agua en el mundo.....	11
Tabla 3.1 Silicatos comunes. La complejidad de la estructura del silicato aumenta hacia abajo del diagrama.....	18
Tabla 3.2 Grupos de minerales comunes no silicatados.....	19
Tabla 3.3 Clasificación de los principales grupos de rocas ígneas según su composición mineral y su textura.....	23
Tabla 3.4 Clasificación de las rocas sedimentarias.....	25
Tabla 3.5 Clasificación de las rocas metamórficas comunes.....	27
Tabla 4.1 Resumen de las ecuaciones del coeficiente de actividad.....	32
Tabla 4.2 Principales relaciones hidrogeoquímicas y su interpretación.....	49
Tabla 5.1 Comparación de las características de los programas para el desarrollo de modelación hidrogeoquímica.....	64
Tabla 6.1 Datos experimentales obtenidos de los cuerpos de agua presentes en el PNLN.....	80
Tabla 6.2 Resultados de cálculo de especies geoquímicas e índices de saturación mediante PHREEQC v3.0 del lago Liquidámbar.....	80
Tabla 6.3 Resultado de cálculo de índices de saturación mediante PHREEQC v3.0 del lago San Lorenzo.....	80
Tabla 7.1 Resultados fisicoquímicos de las muestras obtenidas.....	86
Tabla 7.2 Evaluación de los resultados de muestreo según criterios de fiabilidad.....	89
Tabla 7.3 Análisis estadístico de las muestras, cálculo de medidas de tendencia central, dispersión y asimetría.....	92
Tabla 7.4 Muestras representativas o simplificadas de cada cuerpo de agua.....	94
Tabla 7.5 Índices de saturación de minerales presentes en las muestras representativas.....	94
Tabla 7.6 Índices hidrogeoquímicos de las muestras representativas.....	96
Tabla 7.7 Resultados del primer modelo inverso, 2 soluciones.....	97
Tabla 7.8 Resultados del segundo modelo inverso, 6 soluciones.....	98
Tabla 7.9 Resultados del tercer modelo inverso, 2 soluciones.....	98
Tabla 7.10 Soluciones más probables para cada modelo inverso.....	100

Índice de figuras

Figura 2.1 Distribución global del agua	4
Figura 2.2 Estructura atómica de una molécula de agua. Los pares de electrones restantes en un átomo de oxígeno se muestran como pequeñas cruces.	5
Figura 2.3 La disposición de las moléculas de agua con enlaces de hidrógeno..	6
Figura 2.4 Ordenamiento de las moléculas de agua en estado sólido	8
Figura 2.5 Representación esquemática del ciclo hidrológico.....	10
Figura 3.1 Abundancia relativa de los ocho elementos más comunes en la corteza terrestre.....	18
Figura 3.2 Diagrama general del ciclo de las rocas.	28
Figura 4.1 Diagramas pE–pH, a 25 °C y 1 bar.	46
Figura 4.2 Reacciones que involucra el sistema carbonato.	47
Figura 4.3 Diagrama de fracción del sistema carbonatos según pH.	47
Figura 4.4 Diagrama de Collins para una muestra de agua expresado en: a) miliequivalentes por litro y b) porcentaje total de miliequivalentes por litro.	53
Figura 4.5 Representación de datos químicos en diagrama de pastel.....	54
Figura 4.6 Diagrama radial de una muestra de agua.	54
Figura 4.7 Diagrama de Stiff para una muestra de agua.....	55
Figura 4.8 Diagrama de Schoeller para 4 muestras de agua distintas.	56
Figura 4.9 Representación gráfica y estructuración del diagrama de Piper.	57
Figura 4.10 Estructuración y representación de datos en el diagrama de Durov.	58
Figura 4.11 Diagrama de Langelier y Ludwig para 4 muestras de agua distintas.	58
Figura 4.12 Representación gráfica e interpretación del Diagrama de Gibbs.	59
Figura 5.1 Interfaz gráfica con los parámetros fisicoquímicos de la solución 1 en PHREEQC.	66
Figura 5.2 Especificación del problema en la interfaz gráfica mediante comandos.	67
Figura 5.3 Principales comandos usados para modelación inversa en PHREEQC	67
Figura 5.4 Diagrama de flujo sobre la metodología del trabajo	68
Figura 6.1 Mapa correspondiente a la subcuenca Lagunas de Montebello.	69
Figura 6.2 Mapa correspondiente a la zonificación del PNLM.	70
Figura 6.3 Mapa correspondiente a la Región Hidrológica Nacional No. 30 Grijalva-Usumacinta.	72
Figura 6.4 Mapa geológico correspondiente a la zona PNLM.....	79
Figura 6.5 Resumen de la metodología general a seguir para la ejecución de una modelación inversa	81
Figura 7.1 Imagen satelital de los cuerpos de agua analizados.....	82
Figura 7.2 Imagen satelital de los puntos de muestreo dentro del Lago Tzisco.	83
Figura 7.3 Imagen satelital de los puntos de muestreo en los cuerpos de agua.....	84
Figura 7.4 Diagrama de Piper de los 4 cuerpos de agua distintos.	95
Figura 7.5 Diagrama de Stiff de los 4 cuerpos de agua distintos.	96

Introducción

El interés sobre el sitio de estudio se centra en los bienes y servicios ecológicos que producen los ecosistemas del Parque Nacional Lagunas de Montebello, los cuales incluyen el resguardo del patrimonio genético, la absorción de gases invernadero, la regulación climática, el mantenimiento de recursos hídricos, la estructuración de hábitat para una amplia diversidad de flora y fauna, entre muchos otros.

Diversos estudios anteriores en el ámbito de conservación y remediación ambiental (con énfasis en hidrogeoquímica) se han desarrollado dentro del sitio, por citar algunos: Reyes et al. (2021) con la caracterización geoquímica e índice de saturación del Sistema Lagunar Montebello; Durán et al. (2014) con el desarrollo de la carta geomorfológica del Parque Nacional Lagunas de Montebello; Mora, et al. (2016) con la definición de unidades geomorfológicas en la cuenca de Rio Grande de Comitán y Palomino et al. (2017) con la descripción de cambios químicos en el sistema kárstico Montebello, los cuales han con aportado valiosa información que se relacionan y sustentan las bases de este trabajo.

La importancia de realizar estudios que complementen y otorguen información relevante de un lugar que está designado como Reserva de la Biosfera (MAB-UNESCO, 2009) es la justificación para el desarrollo de este trabajo, el cual plantea una nueva perspectiva para comprender los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en sitio y representan la alteración de ecosistemas lacustres.

El uso del software PHREEQC para el desarrollo de modelos inversos bajo la metodología que presenta este trabajo ha sido utilizado ampliamente en sitios de interés ambiental, por citar algunos: Morán-Ramírez et al. (2013) sobre el comportamiento hidrogeoquímico de flujos subterráneos en acuíferos de la Huasteca Potosina; Castro et al. (2015) con la modelación geoquímica en el anillo de cenotes del estado de Yucatán y Bustamante (2017) para la identificación de procesos hidrogeoquímico en el acuífero de Soconusco, Chiapas, entre otros.

El desarrollo de este trabajo se divide en capítulos para los cuales el primero corresponde a las generalidades del mismo: planteamiento del problema, objetivos generales y particulares, así como el alcance y limitaciones.

El segundo capítulo versa sobre el tema de hidrología, en donde se describe una breve introducción a la ciencia en cuestión, algunas propiedades fisicoquímicas del agua, ciclo hidrológico y parámetros de calidad, mientras que el tercer capítulo se centra en la materia de geología, que abarca el concepto y formación de minerales y rocas, clasificación general y transformación o ciclo litológico con una parte final que corresponde a suelos.

El cuarto capítulo incluye el tema principal de este trabajo: la hidrogeoquímica, donde los capítulos segundo y tercero se combinan con la química para describir los conceptos y ecuaciones con las cuales funciona la modelación hidrogeoquímica. El capítulo quinto trata sobre los fundamentos de estimación hidrogeoquímica: propuesta, construcción, tipos y consideraciones que se deben tomar en cuenta a la hora de realizar el experimento de computación. El capítulo sexto corresponde al análisis de sitio en sus principales mapas: hidrología y geología, haciendo referencia a trabajos bibliográficos que complementan los resultados del análisis fisicoquímico de las muestras.

El capítulo séptimo describe la metodología de muestreo, presentación y clasificación de datos: tratamiento, simplificación, resultados y discusión, para terminar en el octavo y último capítulo correspondiente a las conclusiones y recomendaciones del trabajo.

Capítulo 1 - Generalidades

1.1 Planteamiento del problema

El Parque Nacional Lagunas de Montebello se localiza en la región sur-sureste del estado de Chiapas y representa uno de los escenarios naturales más bellos a nivel nacional, caracterizado por su relieve kárstico localizado en una región hidrológica prioritaria de alta riqueza biológica. Dentro de este parque, el sistema lagunar Tzisco representa uno de los mayores y más profundo cuerpo de agua que se encuentra en las proximidades sobre la frontera guatemalteca, razón por la cual a sus orillas se encuentra el poblado indígena más concurrido y con mayor actividad turística de la zona (Arriaga et al., 2002).

Desde la creación del Parque Nacional hace poco más de medio siglo (1959) las “Lagunas de Montebello” han estado bajo un permanente vaivén en su manejo y administración, donde el patrón de uso de suelo, vertido de aguas, incendios forestales, introducción de especies y sobre todo la contaminación generada por la actividad turística han transformado visiblemente gran parte de este entorno natural, con lógicas consecuencias en cambios a la estructura y función de los ecosistemas lacustres (Alcocer, 2017).

Diversos estudios e informes se han planificado e implementado para contrarrestar y remediar la calidad del agua los cuerpos hídricos presentes en el PNLM por medio de programas e iniciativas gubernamentales las cuales, aunque han alcanzado parcialmente sus objetivos, no otorgan un entendimiento de los fenómenos naturales que contribuyen a la evolución química del agua en la zona (CONANP, 2007).

Dado lo anterior, la ejecución de un modelado hidrogeoquímico, el cual consiste en la aplicación de principios fisicoquímicos de un sistema de estudio sobre las características químicas del suelo y cuerpos de agua para la interpretación de fenómenos en sistemas geológicos en fase acuosa, representa una perspectiva de estudio enriquecedora y complementaria a las acciones que las autoridades se encuentran desarrollando para garantizar su preservación.

La herramienta conocida como modelación inversa aplicada sobre el lago de Tzisco permitirá comprender, relacionar y describir cuáles son las perturbaciones en la composición de la calidad del agua del sistema lagunar que pueden atribuirse a procesos naturales de redistribución hidrogeológica o directamente a la actividad antropogénica, lo que ayudará a enfocar los esfuerzos de conservación y remediación hacia acciones más efectivas, así como predecir las consecuencias y riesgos ambientales que representa la no intervención de los mismos.

1.2 Objetivo general

Identificar los procesos hidrogeoquímicos en el lago Tzisco perteneciente al Sistema Lagunar Montebello mediante modelación inversa en el software PHREEQC para el conocimiento de los fenómenos fisicoquímicos que predominan en el cuerpo de agua.

1.3 Objetivos particulares

- Realizar la investigación bibliográfica concerniente al sitio de estudio y sobre los procesos hidrogeoquímicos teóricos por medios electrónicos que complementen la información experimental y los datos de entrada al software.
- Sistematizar la información experimental de la zona de muestreo de los diferentes cuerpos de agua mediante el tratamiento y análisis estadístico de los datos para una correcta interpretación y simplificación de las muestras.
- Desarrollar la propuesta del modelo teórico hidrogeoquímico para determinar las variables de control considerando las condiciones del sitio de estudio.
- Establecer las condiciones y variables del modelo inverso para la minimización del error en las soluciones de modelación considerando los datos experimentales e investigación referente al sitio.

1.4 Alcance y limitaciones

- Para llevar a cabo el desarrollo del modelo hidrogeoquímico se considerarán los cuerpos aledaños al lago principal (Tzisco): Montebello, Cinco Lagos y Pojoj.
- La herramienta para desarrollar el modelado hidrogeoquímico será por medio del software PHREEQC versión 3.7.2a.
- Se utilizarán datos experimentales de muestreo correspondientes al sitio de estudio obtenidos mediante investigaciones previas.

Capítulo 2 - Hidrología

2.1 El agua y su importancia

El agua es, por mucho, el líquido más común en la superficie de la Tierra, y sus propiedades únicas permiten que exista la vida. Alrededor del 71.0% de la superficie de la Tierra está cubierta de agua y los océanos contienen aproximadamente el 96.5% de toda el agua presente en la misma (Figura 2.1) (Brezonik & Arnold, 2011).

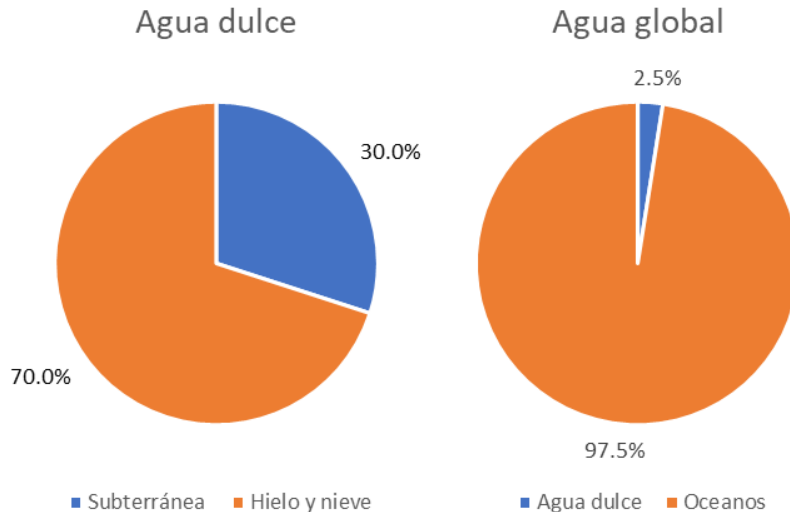


Figura 2.1 Distribución global del agua
(Ward & Robinson, 2017).

El agua en la Tierra aparece en muchas formas diferentes: vapor de agua en la atmósfera, agua de lluvia y de nieve en las precipitaciones, agua salada en los océanos, marismas y aguas profundas, agua dulce en ríos, lagos y glaciares: así como el agua subterránea que se encuentra por debajo de la superficie de la tierra a relativa poca profundidad (Fagundo & González, 2005).

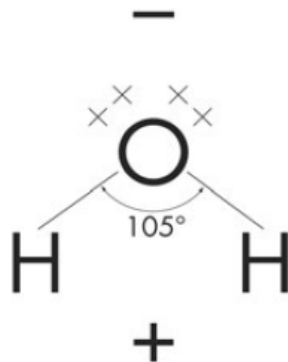
Dadas sus propiedades, el agua es una de las pocas sustancias que se pueden encontrar en los tres estados físicos dentro del rango climático de la Tierra. La sola presencia de agua en las tres formas (sólido, líquido y vapor) hace posible que la tierra tenga un clima habitable para las formas de vida, dado que actúa como un regulador del clima a través de la energía absorbida y liberada durante la transformación entre las diferentes fases (Davie, 2018; Brezonik & Arnold, 2011).

El agua es importante en muchos aspectos; desempeña un papel esencial en el control de la temperatura de los organismos, es un solvente interno y universal para gases, minerales, nutrientes orgánicos y desechos metabólicos, es fundamental para la producción de alimentos y juega un papel importante en la configuración de la superficie de la tierra a través de los procesos de disolución, erosión y deposición (Giai, 2008).

La hidrología es la ciencia que abarca la ocurrencia, distribución, movimiento y propiedades de las aguas de la tierra y su relación con el ambiente dentro de cada fase del ciclo hidrológico. Todos los procesos físicos, químicos y biológicos que involucran al agua a medida que viaja por sus diversos caminos en la atmósfera, sobre y debajo de la superficie de la tierra y a través de las plantas en crecimiento, son de interés para quienes estudian la hidrología (Boyd, 2000).

2.2 Estructura molecular del agua

Una molécula de agua consta de dos átomos de hidrógeno unidos a un solo átomo de oxígeno (Figura 2.2). La conexión entre los átomos se realiza a través de un enlace covalente: el intercambio de un electrón de cada átomo para dar un par estable. Este es el tipo de enlace más fuerte dentro de las moléculas y es la razón por la que el agua es un compuesto tan robusto (es decir, no se descompone en hidrógeno y oxígeno fácilmente) (Davie, 2018; Vaquero & Toxqui 2012).



*Figura 2.2 Estructura atómica de una molécula de agua. Los pares de electrones restantes en un átomo de oxígeno se muestran como pequeñas cruces.
(Davie, 2018).*

Cada enlace covalente entre el oxígeno y el hidrógeno (O–H) en la molécula de agua es altamente polar, debido a que el oxígeno tiene mayor electronegatividad y atrae el par de electrones del enlace covalente O–H, adquiriendo una carga ligeramente negativa, mientras que el hidrógeno, menos electronegativo, adquiere una carga ligeramente positiva. La molécula tiene una configuración plana con un ángulo de 104.58° entre sus enlaces H–O–H, por lo que las dos polaridades entre enlaces no se anulan, y la molécula de agua muestra un carácter polar (Freeze & Cherry, 1979; Worch, 2015).

Una propiedad de las moléculas polares es que se atraen entre sí; existe una interacción polar entre la región positiva de una molécula de agua y la región negativa de otra molécula de agua (Figura 2.3). Esa atracción entre el hidrógeno y el oxígeno, conocida como puente de hidrógeno, es la causa de muchas de las propiedades únicas del agua en comparación con otros líquidos (Domenico & Schwartz 1997; Kelter et al., 2008).

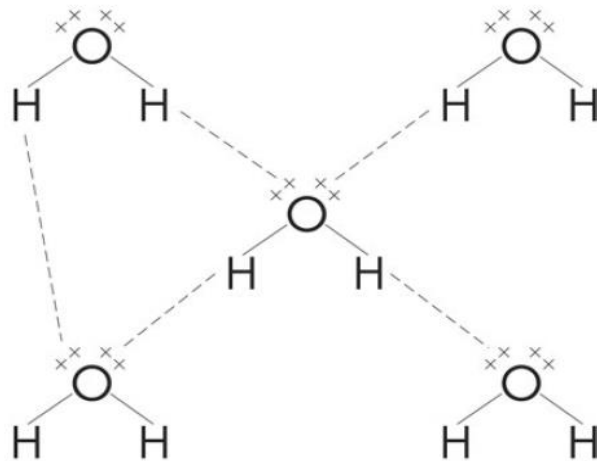
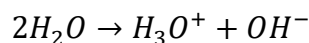


Figura 2.3 La disposición de las moléculas de agua con enlaces de hidrógeno. Los enlaces covalentes más fuertes entre los átomos de hidrógeno y agua se muestran como líneas continuas.
(Davie, 2018)

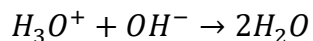
Cada molécula de agua puede potencialmente formar 4 puentes de hidrógeno con otras tantas moléculas de agua dando lugar a una estructura tetraédrica reticular relativamente ordenada, responsable de sus peculiares propiedades fisicoquímicas (Vaquero & Toxqui 2012).

Autoionización del agua

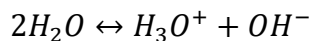
Las moléculas de agua pueden auto disociarse o auto ionizarse. Se conoce como autoionización del agua al proceso en el que dos moléculas de agua no sólo interaccionan, sino que reaccionan entre ellas para formar dos iones: un ion hidronio H_3O^+ y un ion hidroxilo OH^- (Giai, 2008):



Estos iones a su vez son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos para formar de nuevo dos moléculas de agua:



Éste es un proceso continuo de ruptura y formación de moléculas de agua que está sucediendo constantemente en disolución entre distintas moléculas y que se puede escribir como una reacción que está procediendo hacia ambos lados (Figueruelo, 2004):



El agua pura es un electrolito débil que se disocia en muy baja proporción en sus iones hidronio o hidrógeno (H_3O^+ o H^+) e hidróxido o hidroxilo (OH^-). Dos moléculas polares de agua pueden ionizarse debido a las fuerzas de atracción por puentes de hidrógeno que se establecen entre ellas (Hem, 1985; Dassargues, 2019).

Al producto de la concentración de iones hidronio (H_3O^+) por la concentración de iones hidróxido o hidroxilo (OH^-) se le denomina producto iónico del agua y se representa como K_w . Las concentraciones de los iones H^+ y OH^- se expresan en moles/litro (molaridad). Debido a que en el agua pura por cada ion hidronio (o ion hidrógeno) hay un ion hidróxido (o hidroxilo), la concentración es la misma (Fagundo & González, 2005).

El agua no es un líquido químicamente puro, ya que se trata de una solución iónica que siempre contiene sus iones disociados. El valor de K_w constituye la base para establecer la escala de pH, que mide la acidez o alcalinidad de una disolución acuosa; es decir, su concentración de iones (H^+) o (OH^-), respectivamente (Chang & Goldsby, 2012).

2.3 Algunas propiedades del agua

- Puntos de fusión y ebullición

Los enlaces por puente de hidrógeno hacen que los puntos de fusión y ebullición del agua sean mucho más altos de lo esperado. Dado que cada átomo de hidrógeno puede formar un puente de hidrógeno con un átomo de oxígeno en otra molécula de agua, y como cada átomo de oxígeno tiene dos pares de electrones no enlazados, cada molécula de agua puede formar un máximo de cuatro puentes de hidrógeno con otras cuatro moléculas de agua (López et al., 2014).

- Capacidad calorífica

La capacidad calorífica se define como la relación entre el calor ganado por un cuerpo y el cambio de temperatura que sufre por ese efecto. El agua puede absorber grandes cantidades de calor sin sufrir cambios significativos en su temperatura, porque parte del calor añadido es utilizado para romper los puentes de hidrógeno (aproximadamente 21 kJ/mol por puente), en vez de que toda esa energía se utilice en aumentar la energía cinética de las moléculas de agua y, por ende, la temperatura. La gran capacidad calorífica del agua ayuda a moderar las temperaturas diarias del aire que se encuentra sobre grandes masas de agua (Mosqueira, 2011).

- Tensión superficial

Las moléculas de agua inmersas en el seno del líquido están completamente rodeadas por puentes de hidrógeno de las moléculas adyacentes (fuerzas de cohesión). En cambio, en la superficie del líquido, las moléculas de agua experimentan un desequilibrio de fuerzas, ya que sólo por el interior del líquido son atraídas por los puentes de hidrógeno. Como resultado de ello, las moléculas de la superficie del agua tienden a ser atraídas hacia el cuerpo del líquido. Esta fuerza interior que tiende a minimizar el área superficial de un líquido es la tensión superficial (Levine, 2014).

- Densidad

El agua a temperatura ambiente contiene numerosos grupos de moléculas unidas mediante puentes de hidrógeno. Estos grupos se rompen y vuelven a formarse en fracciones de segundo. A medida que el agua se enfría las energías cinéticas de las moléculas disminuyen y se forman conglomerados más grandes por medio de los puentes de hidrógeno. A temperaturas cercanas al punto de congelación, las energías cinéticas de las moléculas del agua son lo suficientemente bajas para que los puentes de hidrógeno se conviertan en la fuerza dominante que rigiere la disposición de las moléculas de líquido (Figura 2.4). Estos se acomodan a un patrón en el que se puede producir la máxima cantidad de puentes de hidrógeno y, por ende, un mayor volumen con las mismas moléculas (López et al., 2005; Boyd, 2015).

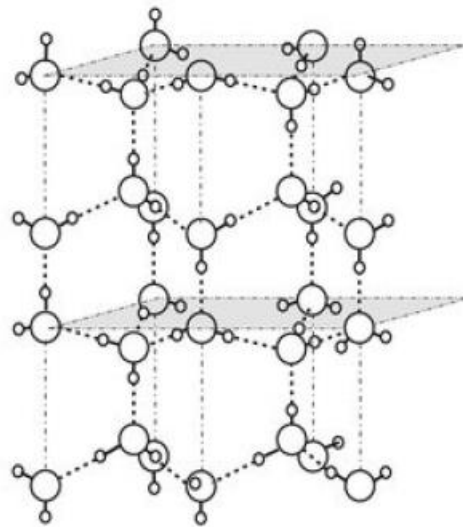


Figura 2.4 Ordenamiento de las moléculas de agua en estado sólido (Worch, 2015)

La densidad del agua líquida aumenta a medida que aumenta la temperatura hasta que se alcanza su densidad máxima de 1 g/cm^3 a 3.98°C . Dos procesos influyen en la densidad a medida que el agua se calienta por encima de 0°C . Los restos de la red cristalina del hielo se rompen y aumentan la densidad (reducción de volumen), y los enlaces se estiran para disminuir la densidad (aumento de volumen). De 0 a 3.98°C , la destrucción de los restos de la red tiene la mayor influencia sobre la densidad, pero un mayor calentamiento hace que la densidad disminuya a través del estiramiento de la unión de enlaces (Domenico & Schwartz, 1997; Hem, 1985).

- Viscosidad

El agua, como otros fluidos, tiene viscosidad o resistencia interna al flujo. La viscosidad representa la capacidad de un fluido para convertir energía cinética en energía térmica.

Es el resultado de la cohesión entre las partículas de fluido, el intercambio de partículas entre capas de diferentes velocidades y la fricción entre el fluido y las paredes del material donde fluye. El agua tiene una viscosidad mayor de la que se esperaría por su peso molecular debido a los enlaces de hidrógeno (Boyd, 2015; Mosqueira, 2011).

- Cohesión y adhesión

Las moléculas de agua se encuentran fuertemente unidas, formando una estructura compacta que la convierte en un líquido casi incompresible. Las fuerzas cohesivas resultan de la atracción entre moléculas similares. Las moléculas de agua son cohesivas porque forman enlaces de hidrógeno entre sí. Las fuerzas adhesivas resultan de la atracción entre moléculas diferentes. El agua se adhiere a una superficie sólida si las moléculas de la superficie sólida forman enlaces de hidrógeno con el agua (Boyd, 2015; Donado, 1999).

- Acción disolvente.

El agua es un disolvente polar y la propiedad de ser considerada casi el disolvente universal por excelencia se debe a su capacidad para formar puentes de hidrógeno con otras sustancias que pueden presentar grupos polares, o con carga iónica, como alcoholes, azúcares con grupos R-OH, aminoácidos y proteínas con grupos que presentan cargas, dando lugar a disoluciones moleculares. También las moléculas de agua pueden disolver sustancias salinas que se disocian formando disoluciones iónicas (Mosqueira, 2011).

2.4 Ciclo del agua y distribución

El ciclo del agua, también conocido como ciclo hidrológico, describe el movimiento continuo de este recurso por sobre, encima y debajo de la superficie terrestre. Este ciclo continuo “comienza” cuando el agua es evaporada desde los océanos, se mueve hacia los continentes como humedad del aire y produce precipitación. Estos dos procesos, evaporación y precipitación, son la base del ciclo hidrológico. La evaporación requiere energía y esta energía es suministrada por radiación solar (Ward & Robinson, 2017; Davie, 2018; Frezze & Cherry, 1979).

El agua regresa a la atmósfera en forma de vapor por evaporación de los cuerpos hidrológicos, así como del suelo húmedo y por la transpiración de las plantas; el proceso combinado se denomina evapotranspiración. El vapor de agua circula en la atmósfera general por convección donde se mueve de una presión atmosférica más alta a una presión atmosférica más baja para regular su temperatura, lo que da como resultado la condensación del vapor de agua y la formación de nubes que favorecen las precipitaciones como aguanieve, nieve, granizo o lluvia (Ward & Robinson, 2017; Boyd, 2015).

La figura 2.5 muestra la representación esquemática del ciclo hidrológico:

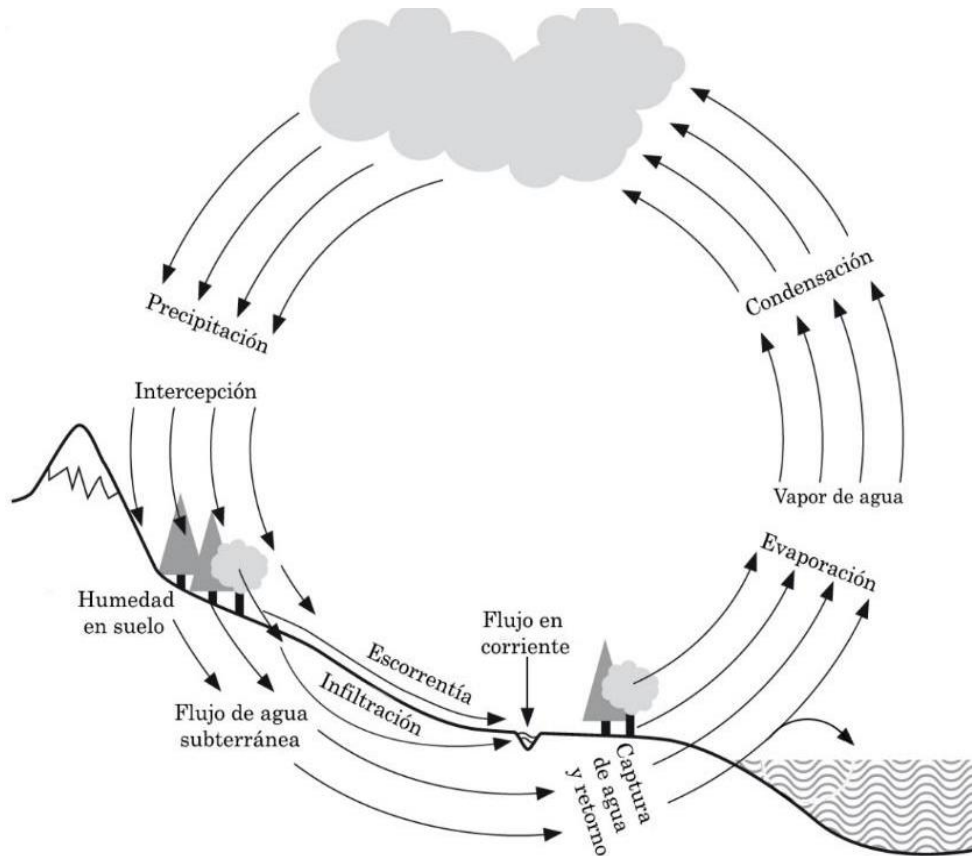


Figura 2.5 Representación esquemática del ciclo hidrológico.
(Ward & Robinson, 2017)

Una parte de la precipitación se evapora al caer a través de la atmósfera, o es interceptada por la vegetación y los objetos de los que se evapora antes de alcanzar el suelo. La precipitación que llega a la superficie de la tierra en forma de lluvia (o granizo) continúa evaporándose, pero se acumula y se infiltra en la superficie del suelo, forma charcos o fluye sobre la tierra en respuesta a la gravedad (Brezonik & Arnold, 2011; Frezze & Cherry, 1979).

El flujo terrestre se acumula en arroyos, ríos, lagos y otros cuerpos de agua donde continúa evaporándose a medida que fluye hacia el océano. El agua que se infiltra en el suelo se retiene en el mismo como humedad o se escurre más profundamente hasta que alcanza una capa impermeable dentro de una formación geológica (David, 2004).

El espesor saturado de tales formaciones se denomina acuífero y el agua contenida en los mismos se conoce como agua subterránea. La humedad del suelo puede regresar a la atmósfera por evaporación o por transpiración de las plantas. El agua subterránea se mueve lentamente a través de los acuíferos por infiltración en respuesta a la gravedad donde eventualmente fluirá en arroyos, lagos o el océano (Boyd, 2015).

Las estimaciones de la cantidad total de agua en la tierra y en varios procesos se presentan en la Tabla 2.1. La mayor parte del agua de la tierra está en los océanos (96.5%). El agua dulce es solo una pequeña proporción del agua total (2.5%) y se almacena principalmente en el hielo (Ward & Robinson, 2017; Davie, 2018).

Tabla 2.1 Inventario de cantidades de agua en el mundo.

Reservorio	Volumen (x10 ³ km ³)	Porcentaje del total(%)
Océanos y mares	1,338,000	96.54
Casquetes polares y glaciares	24,064	1.74
Agua subterránea	23,400	1.69
Permafrost	300	0.022
Lagos	176	0.013
Suelo	16.5	0.001
Atmósfera	12.9	0.0009
Pantano / Humedal	11.5	0.0008
Ríos	2.12	0.00015
Biota	1.12	0.00008
Total	1,385,984	100.00

(Ward & Robinson, 2017)

La composición del agua en cada sitio depende de su entorno geológico, así como de la disolución y reacciones químicas de este solvente con sólidos, líquidos y gases durante el ciclo del agua. Por ello, intervienen muchas variables interdependientes, y no se pueden establecer fácilmente generalizaciones o correlaciones para la composición y propiedades de las aguas naturales (Fagundo & González, 2005).

La composición del agua depende principalmente de:

- La naturaleza geoquímica del manto rocoso.
- Los regímenes de intemperismo o meteorización.
- Las condiciones climáticas del ambiente.
- Los procesos biogeoquímicos que tienen lugar en la zona.
- La química de los componentes del manto rocoso.

2.5 Calidad del agua

La calidad del agua se mide en función del grado de contaminación que tiene. Este término se utiliza en general para describir cualquier condición o sustancia que hace que el uso indiscriminado de la misma se vea restringido. Por ejemplo, el agua que por su nivel de contaminación se juzga adecuada para la irrigación, ya no tiene la calidad apropiada para su uso como agua potable (Mosqueira, 2014; Donado, 1999).

Dicha calidad está determinada por sus componentes, que es la totalidad de las sustancias disueltas o suspendidas en un cuerpo de agua. Cualquier propiedad física, química o biológica del agua que afecte los sistemas ecológicos naturales o influya en el uso del agua por parte de los humanos es una variable de calidad del agua. Las aguas naturales adquieren su composición química mediante un proceso complejo, donde intervienen factores geológicos, hidrogeológicos, geomorfológicos, climáticos, pedológicos, antrópicos, fisicoquímicos y otros más (Fagundo & González, 2005).

El tema de calidad es clave en el suministro de agua, el tratamiento de aguas residuales, la industria, la agricultura, la salud humana y animal, entre muchas otras áreas. Conforme las actividades humanas han aumentado, también lo ha hecho la contaminación del agua y por esta razón, los gobiernos de los países han tenido que crear leyes para regular la calidad del agua. Estas leyes determinan y controlan, a través de una Secretaría o Ministerio de Ambiente, los niveles de contaminantes o permitidos para las aguas residuales o negras provenientes de una industria o del drenaje, después de haber pasado por un proceso de purificación (Boyd, 2020; Davie, 2018).

Las autoridades sanitarias mexicanas han fijado sus estándares o especificaciones para el agua tratada que se use en servicios al público, en varias Normas Oficiales Mexicanas (NOM) (Mosqueira, 2014):

- NOM-127-SSA1-1994: Fija los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- NOM-160-SSA1-1995: Fija las prácticas para la producción y venta de agua purificada.
- NOM-179-SSA1-1998: Trata con la vigilancia y evaluación del control de calidad del agua para uso y consumo humano, distribuida por sistemas de abastecimiento público.
- NOM-180-SSA1-1998: Determina las características de los equipos de tratamiento de agua de tipo doméstico, así como los requisitos sanitarios.
- NOM-181-SSA1-1998: Establece los requisitos sanitarios que deben cumplir las sustancias germicidas para tratamiento de agua de tipo doméstico.
- NOM-201-SSA1-2002: Fija las especificaciones sanitarias para el agua y hielo para consumo humano en lo que se refiere a su envasado y manejo a granel.
- NOM-230-SSA1-2002: Se relaciona a los requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua, así como los procedimientos sanitarios para el muestreo.

Los parámetros más comunes que definen las características de las aguas naturales son el pH, alcalinidad, conductividad eléctrica, salinidad y la dureza, varios en términos de composición y concentración de los diferentes compuestos presentes en ellas (Ibáñez, 2013).

- Potencial de hidrógeno (pH)

El pH es una medida de cuán ácida o alcalina es el agua, su rango o escala va de 0 a 14, siendo 7 un pH neutral. Los pH inferiores a 7 indican acidez, mientras que un pH superior a 7 indican alcalinidad. Es una medida de la cantidad relativa de iones hidrógeno (H_3O^+ o H^+) e hidroxilo (OH^-) libres en el agua. El agua que tiene más iones hidrógeno libres es ácida, mientras que el agua que tiene más iones de hidroxilo libres es básica. Dado que el pH puede verse afectado por los productos químicos en el agua, es un indicador importante de que el agua está cambiando químicamente. Determina la solubilidad y la disponibilidad biológica de componentes químicos como nutrientes (fósforo, nitrógeno y carbono), metales pesados (plomo, cobre, cadmio, etc.) entre otros (Giai, 2008; Martínez et al., 2006).

- Alcalinidad

La alcalinidad del agua puede definirse como la capacidad del agua para neutralizar ácidos, para reaccionar con iones hidrógeno, para aceptar protones, o como la medida del contenido total de sustancias alcalinas (OH^-). La determinación de la alcalinidad total y de las distintas formas de alcalinidad es importante en los procesos de coagulación química, ablandamiento, control de corrosión y evaluación de la capacidad buffer de un agua (Davie, 2018). Dentro del rango 4.5 y 8 de pH, la alcalinidad está en función del contenido de bicarbonato, el cual disminuye a medida que el pH aumenta; el agua que posee un pH menor a 4.5 se considera de alcalinidad nula (Younger, 2007).

- Conductividad eléctrica

El agua pura prácticamente es aislante de la electricidad. Al tener sustancias disueltas se hace conductora de la misma, y mayor será la conductividad cuando mayor sea la cantidad de sustancias disueltas. Su medida es muy fácil y rápida (puede hacerse en el campo), y por eso es de uso muy difundido, en especial cuando se trata de problemas de riego. La relación entre la conductividad eléctrica y la cantidad de sales disueltas viene dada por la ecuación: $STD = k \cdot CE$, donde STD =sólidos totales disueltos, k =constante de proporción y CE =conductividad eléctrica (Giai, 2008; Custodio & Llamas, 2001).

- Dureza

La cantidad de los iones metálicos que contiene el agua en forma de carbonatos y bicarbonatos, encontrando en su mayor parte iones de calcio y magnesio, las unidades para determinar la dureza del agua se expresan en ppm (partes por millón) como carbonato de calcio (CaCO_3), siendo este producto, la suma de calcio y magnesio expresado en dichas unidades, destacando que la presencia en cantidades considerables, no es deseable para el uso industrial, doméstico y es nocivo para el ser humano (Milán, 2015; Hem, 1985).

Especies químicas presentes

El análisis fisicoquímico del agua es la forma de expresar cuantitativamente las propiedades físicas y las sustancias disueltas en ella. Los contenidos químicos son indicadores de los procesos a los que el agua ha estado sujeta y son los determinantes principales de su aptitud para los diferentes usos del agua. Las concentraciones de las sustancias disueltas son expresadas en miligramos por litro (mg/l) o partes por millón (ppm), y con menos frecuencia en miliequivalentes por litro (meq/l) (Giai, 2008).

En general, en los análisis químicos se encuentran determinados los que se denominan macroelementos y los oligoelementos. Los primeros son aquellos que se encuentran en cantidad dominante y que están presentes en prácticamente todas las aguas. Los segundos son los que están en cantidades pequeñas, a veces ausentes, pero que tienen importancia para algún uso específico (Fagundo & González, 2005).

Entre los macroelementos se pueden distinguir los iones con carga eléctrica positiva o cationes, y los de carga negativa o aniones. Los cationes determinados en análisis químicos son: calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), sodio (Na^+) y potasio (K^+). Los aniones por su parte, son el cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}). Cuando el análisis busca establecer si el agua es apta para consumo humano, además se valoran nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amonio (NH_4^+), fluoruro (F^-), arsénico (As) y vanadio (V) (Martínez et al., 2006; Cornejo et al., 2013).

- **Calcio:** es un metal del grupo de los alcalinotérreos. Se incorpora al agua por disolución desde calizas y yeso. También está presente en las plagioclasas (aluminosilicatos de calcio y sodio) y la meteorización química de las mismas da como producto final arcillas mediante reacciones químicas de hidrólisis, liberando calcio bajo la forma de carbonato y bicarbonato, que se incorporan al agua (Custodio & Llamas, 2001).
- **Magnesio:** es otro metal alcalinotérreo que se incorpora al agua a partir de las dolomías (rocas sedimentarias químicas compuestas por dolomita), el carbonato de calcio y magnesio, y a partir de los silicatos ferromagnésicos (olivinas, piroxenos y anfíboles), algunos de los cuales lo tienen en su composición química. La solubilidad del magnesio es algo mayor que la del calcio, por lo cual su contenido tiende a incrementarse con respecto a este a medida que el agua evoluciona (Martínez et al., 2006; Giai, 2008).
- **Sodio:** es un metal alcalino, se incorpora al agua a partir de disolución de evaporitas que contienen sus sales, todas muy solubles. También está presente en las plagioclasas, desde las que se incorpora al agua por reacciones de hidrólisis, similares a las que solubilizan al calcio. El ion sodio es el catión más abundante en el

agua de mar, que, como es el destino final de todas las aguas continentales, da idea de su permanencia en solución (Custodio & Llamas, 2001; Giai, 2008).

- Potasio: la fuente de este ion son los feldespatos potásicos, básicamente la ortosa, y las micas. Las aguas naturales contienen más sodio que potasio, porque los feldespatos de potasio son menos reactivos que los calco-sódicos. Además, los compuestos de potasio tienen una cierta tendencia al intercambio iónico, fijándose en las arcillas que pueden contener el material con que el agua entra en contacto. Por otra parte, como es un elemento básico en el crecimiento de los vegetales, es extraído selectivamente de las aguas que están en contacto con vegetación abundante (Milán, 2015; Porras et al., 1985).
- Carbonato y bicarbonato: estos iones se incorporan al agua por disolución del CO_2 o por disolución de calizas. Los carbonatos no son frecuentes. Para estar presentes requieren que el pH sea mayor o igual a 8.2. Al igual que los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , comúnmente la fuente del ión HCO_3^- deriva de la disolución congruente de carbonatos. La presencia de HCO_3^- también se debe a la disociación del H_2CO_3 durante la hidrólisis de silicatos (Tarbuck & Lutgens 2007; Custodio & Llamas, 2001).
- Sulfato: este anión se incorpora al agua a partir de los materiales que constituyen el suelo (los sulfatos metálicos por lo general son solubles en agua), en particular el yeso y la anhidrita que son los más abundantes y por oxidación de sulfuros. Algunos procesos biológicos pueden producir la reducción del azufre del sulfato a ion S^{2-} (sulfuro), que forma compuestos insolubles o gaseosos tales como el H_2S (ácido sulfhídrico) (Porras et al., 1985; Giai, 2008).
- Cloruro: los compuestos en los que interviene este anión, son todos muy solubles. De allí que una vez incorporados al agua, está lo mantenga en solución. Las fuentes de cloro son el agua de lluvia y los cloruros presentes en rocas sedimentarias. Estos compuestos son poco frecuentes. El agua de mar alcanza a tener 19 mg/L, y su procedencia no está clara. Una causa puede ser por la alta solubilidad de sus compuestos, lo que ha determinado que, a través del tiempo geológico, los cloruros de los continentes hayan sido trasladados al mar (Hem, 1985).
- Flúor: este elemento es importante para establecer la potabilidad del agua. Se incorpora a las aguas naturales a partir de minerales que lo contienen, principalmente la fluorita, apatita, hornblenda y vidrio volcánico (Hem, 1985).

- Compuestos de nitrógeno: los compuestos de nitrógeno casi siempre indican contaminación, porque su origen es orgánico (el nitrógeno interviene en la composición de las proteínas), y se utiliza en los fertilizantes artificiales. Si el nitrógeno no es de origen orgánico, se incorpora al agua a partir de la atmósfera de la que forma parte. Los compuestos de nitrógeno habituales son el NH_4^+ (amonio), NO_2^- (nitrito) y NO_3^- (nitrato). La oxidación del amonio genera nitrito, y la de éste, nitrato, de manera que la forma que predomine dependerá de si el medio es oxidante o reductor. Si están presentes amonio y/o nitritos, el origen casi seguramente se debe a desechos animales o humanos. El nitrato, en cambio, también puede reconocer como origen el nitrógeno atmosférico (Hem, 1995; Cornejo et al., 2013).
- Elementos de traza: se denominan así a todos aquellos que pueden estar presentes en cantidades muy limitadas. Se determinan cuando el análisis busca establecer la factibilidad de un agua para un uso específico. Estos iones normalmente no se valoran, porque, o no están presentes, o lo están en muy poca cantidad, excepto que el agua que estamos estudiando vaya a usarse en una aplicación específica, en cuyo caso se necesita su valoración (Milán, 2015).

Capítulo 3 - Geología

3.1 Minerales y su formación

Los geólogos definen los minerales como cualquier sólido inorgánico natural que posea una estructura interna ordenada y una composición química definida. Por tanto, para que se considere mineral cualquier material terrestre, debe presentar las siguientes características (Tarbuck & Lutgens, 2007; Marshak, 2013).

- I. Ocurrencia natural: Los minerales “verdaderos” se forman en la naturaleza a partir de procesos geológicos.
- II. Debe ser sólido: Mantiene su forma indefinidamente.
- III. Debe poseer una estructura interna ordenada: sus átomos deben estar dispuestos según un modelo definido de organización.
- IV. Debe tener una composición química definida: Establecen una proporción entre los átomos que lo conforman.
- V. Debe ser inorgánico: Carece de enlaces covalentes carbono-hidrógeno).

Los minerales son sólidos formados por procesos inorgánicos. Se pueden formar por la solidificación de una masa fundida, la precipitación de una solución acuosa, la difusión a través de un sólido, el metabolismo de organismos y la precipitación de un gas. Cada mineral tiene una disposición ordenada de átomos (estructura cristalina) y una composición química definida, que le proporciona un conjunto único de propiedades físicas. Este empaquetamiento ordenado de los átomos se refleja en los objetos de formas regulares que denominamos cristales (Wicander & Monroe, 1999).

La disposición atómica interna de los compuestos formados por iones viene determinada en parte por la carga de los iones que intervienen, pero, más importante aún, por su tamaño. Para formar compuestos iónicos estables, cada ion de carga positiva se rodea por el mayor número de iones negativos que puedan acomodarse para mantener la neutralidad eléctrica general, y viceversa (Henry & Heinke, 1999; White, 1997).

De los casi 4,000 minerales, sólo una escasa docena constituye la mayor parte de las rocas de la corteza terrestre y, como tales, se clasifican como minerales formadores de roca. Ocho elementos (oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio, potasio y magnesio) constituyen la mayor parte de estos minerales y representan más del 98% (en peso) de la corteza continental de la Tierra (Tarbuck & Lutgens, 2007; Albarède, 2009).

El silicio y el oxígeno son con mucho los elementos más comunes de la corteza de la Tierra (Figura 3.1). Además, estos dos elementos se combinan fácilmente para formar la estructura del grupo mineral más común, los silicatos. Puesto que otros grupos de minerales son mucho menos abundantes en la corteza terrestre que los silicatos, a menudo se agrupan bajo la denominación de no silicatados (Tarbuck & Lutgens, 2007).

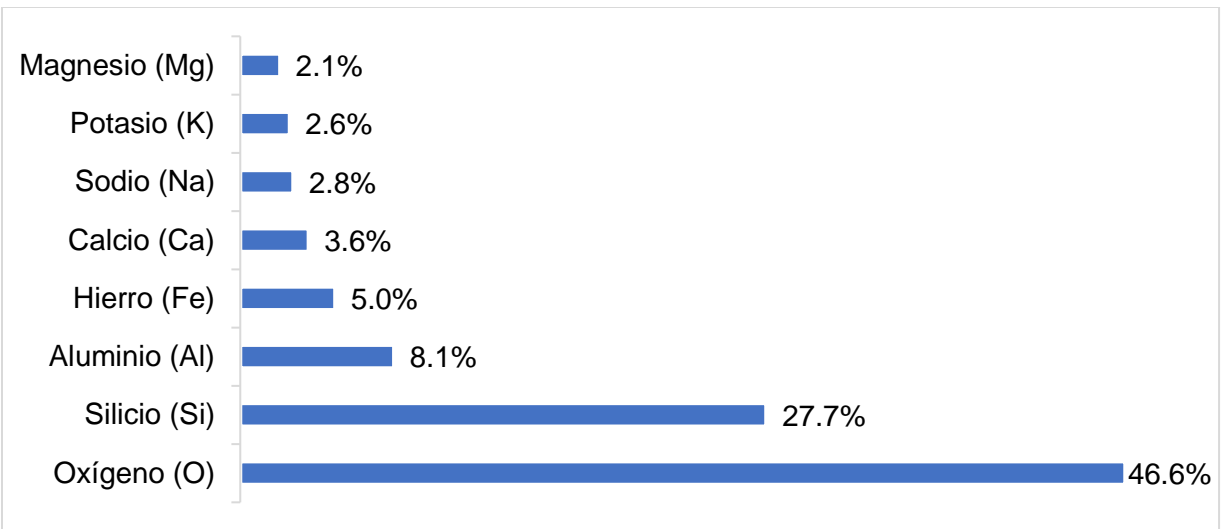


Figura 3.1 Abundancia relativa de los ocho elementos más comunes en la corteza terrestre. (Tarbuck & Lutgens, 2007).

3.2 Clasificación de los minerales

La clasificación mineral se basa en la composición química y en la estructura interna, las cuales en conjunto representan la esencia de un mineral y determinan sus propiedades físicas. De acuerdo con la composición química, los minerales se dividen en clases según el anión o grupo aniónico dominante (Tabla 3.1 y 3.2). Los minerales poseen el mismo anión o grupo aniónico dominante en su composición, por eso tienen semejanzas familiares y características fuertemente marcadas que aquellas que comparten los minerales que poseen el mismo catión dominante (Albarède, 2009; Misra, 2012).

Tabla 3.1 Silicatos comunes. La complejidad de la estructura del silicato aumenta hacia abajo del diagrama.

Mineral	Fórmula idealizada	Exfoliación	Estructura de silicatos
Olivino	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$	Ninguna	Tetraedro imple
Grupo de los piroxenos (augita)	$(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$	Dos planos en ángulos rectos	Cadenas sencillas
Grupo de los anfíboles (hornblenda)	$\text{Ca}_2(\text{Fe, Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Dos planos a 60° y 120°	Cadenas dobles
Micas	Biotita $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Un plano	Láminas
	Moscovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$		
Feldespatos	Ortosa KAlSi_3O_8	Dos planos 90°	Redes tridimensionales
	Plagioclasa $(\text{Ca, Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$		
Cuarzo	SiO_2	Ninguna	

(Tarbuck & Lutgens, 2005).

Tabla 3.2 Grupos de minerales comunes no silicatados.

Grupo de minerales	Miembro	Fórmula
Carbonatos (CO_3^{2-})	Calcita	CaCO_3
	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Haluros (Cl^- , F^- , Br^-)	Halita	NaCl
	Fluorita	CaF_2
	Silvina	KCl
Óxidos e hidróxidos (O^{2-} , OH^-)	Hematites	Fe_2O_3
	Magnetita	Fe_3O_4
	Corindón	Al_2O_3
	Hielo	H_2O
Sulfuros (S^{2-})	Galena	PbS
	Esfalerita	ZnS
	Pirita	FeS_2
	Calcopirita	CuFeS_2
	Cinabrio	HgS
Sulfatos (SO_4^{2-})	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Anhidrita	CaSO_4
	Baritina	BaSO_4
Elementos nativos o simples	Oro	Au
	Cobre	Cu
	Diamante	C
	Azufre	S
	Grafito	C
	Plata	Ag
	Platino	Pt

(Tarbuck & Lutgens, 2005).

Los mineralogistas distinguen varias clases principales de minerales. Éstos son algunos de los más importantes (Marshak, 2013; White, 1997):

1. Silicatos: En la clasificación de los silicatos se encuentran alrededor de una tercera parte de los minerales conocidos. El componente fundamental de la mayoría de los silicatos en la corteza terrestre es el grupo aniónico SiO_4^{4-} .
2. Óxidos e hidróxidos: En esta clase se encuentran aquellos compuestos naturales en los que el oxígeno aparece combinado con uno o más metales, cuyo aspecto y características son diversos. Los óxidos (O^{2-}) son un grupo de minerales relativamente duros, densos y refractarios; los hidróxidos (OH^-) tienden a ser menos duros y de menor densidad.

3. Sulfuros: Los sulfuros consisten en un catión metálico unido a un anión sulfuro (S^{2-}). Comprenden la mayoría de las menas minerales, son generalmente opacos y exhiben colores y rayas distintivos.
4. Sulfatos y cromatos: Los sulfatos consisten en un catión metálico unido al grupo aniónico SO_4^{2-} . Muchos sulfatos se forman por precipitación en el agua en la superficie de la Tierra o cerca de ella. La formación de sulfatos tiene lugar en las condiciones de elevada concentración de oxígeno, es decir, en elevada presión parcial del oxígeno en el ambiente y a temperaturas relativamente bajas.
5. Sulfosales: En este grupo de minerales el azufre toma el lugar del oxígeno en los ácidos oxigenados más comunes y más conocidos, como el ácido carbónico, ácido sulfúrico o el ácido fosfórico.
6. Haluros: Este grupo de minerales está constituido por combinaciones químicas de metales con los halógenos como el flúor, cloro, bromo y yodo. Generalmente tienen poca dureza, un peso específico bajo y brillo vítreo; su color puede variar bastante, como en el caso de la fluorita y algunos pueden considerarse de gran importancia económica.
7. Carbonatos, nitratos y boratos: Son aquellos minerales que están constituidos por la combinación química de un metal con el grupo aniónico (CO_3^{2-} , NO_3^{2-} y BO_3^{3-}).
8. Elementos nativos: Los elementos nativos consisten en masas puras de un mismo átomo. Se encuentran en la naturaleza en estado puro.
Se dividen en:
 - metálicos, que su vez se subdividen en tres grupos: oro (oro, plata y cobre), platino (platino, paladio, iridio y osmio) y hierro (hierro y ferroníquel);
 - semimetálicos (arsénico, bismuto y antimonio)
 - no metálicos (carbón, diamante y azufre).

3.3 Rocas e intemperismo

Una roca es un sólido coherente y natural, que consiste en un agregado de minerales o, con menos frecuencia, de vidrio. Por coherente, quiere decir que una roca se mantiene unida y, por lo tanto, debe romperse para separarse en fragmentos o partículas de menor tamaño. Como resultado, la roca puede formar acantilados o puede ser tallada en esculturas (Cornejo et al., 2013; Wicander & Monroe, 1999).

La naturaleza y el aspecto de una roca están fuertemente influidos por los minerales que la componen. Además, la textura de una roca, es decir, el tamaño, la forma o la disposición de los minerales que la constituyen, también tiene un efecto significativo en su aspecto. La composición mineral y la textura de una roca, a su vez, son el reflejo de los procesos geológicos que la crearon (Misra, 2012).

La interacción entre la hidrósfera y la litósfera frecuentemente tiene como resultado el intercambio de masa. De este modo, las rocas se disuelven, los sedimentos se acumulan, se forman nuevas estructuras y se transportan los materiales. La interacción de los minerales de la corteza tanto con el medio original como con el contaminado se conoce como intemperismo ó meteorización. Dicha interacción puede ser de naturaleza física, química, biológica o una combinación de ellas (Donado, 1999).

Las reacciones de intemperismo son causadas por la interacción del agua y el aire con la superficie de los compuestos contenidos en la corteza de la Tierra. Dichas reacciones son generalmente lentas, y las velocidades son sensibles al flujo de agua o a la velocidad de las reacciones en la superficie del mineral. El agua que fluye sobre la superficie (escorrentía) tiene una interacción mínima; pero aquella que se infiltra y percola interactúa considerablemente (Manahan, 2007).

Intemperismo físico

Los fenómenos físicos provocan el intemperismo como resultado de los gradientes de temperatura, la abrasión, la erosión, las fuerzas mecánicas y otras condiciones similares (Drever, 2005).

- a) Gradientes de temperatura. Estos gradientes producen grietas en las rocas como resultado de los ciclos de expansión-contracción.
- b) Abrasión. El viento transporta polvo y partículas que son capaces de desgastar las rocas y suelos.
- c) Erosión. Esta condición puede, por ejemplo, ser provocada por el agua que físicamente arrastra partículas del suelo.
- d) Fuerzas mecánicas. Las raíces de las plantas y los terremotos son ejemplos de fenómenos que indirectamente dan lugar al intemperismo a través de la exposición de grandes superficies de rocas (Manahan, 2007; Henry & Heinke, 1999).

Intemperismo químico

Cuando los minerales están bañados con una película de agua tienden a disolverse. Este proceso dependerá de la solubilidad de los iones del suelo o del mineral en el agua y de la composición, pH, potencial redox y frecuencia de renovación de la película acuosa que rodea al mineral. Los minerales formadores de roca y las rocas ígneas reaccionan con el agua y con las especies contenidas en ella, así como con el oxígeno del ambiente, debilitando así a las rocas a través de la disolución, de reacciones redox y de precipitación. Las rocas se transforman de esta manera en suelos y sedimentos que siguen rompiéndose a través de procesos de desgaste físico, lo cual favorece a los procesos de transporte (Figueroa, 2004).

Los procesos de disolución y precipitación, así como los equilibrios que tienen lugar entre la fase acuosa y el suelo determinan su composición final y la movilidad de los iones en ambas fases (Manahan, 2007).

Intemperismo biológico

Los procesos biológicos son parcialmente responsables de los fenómenos de intemperismo que contribuyen a la emisión de CO₂ a través de la respiración y la fotosíntesis, modificando el pH y las condiciones alcalinas en el agua que les rodea. Los procesos biológicos también generan materia orgánica, la cual puede servir para reducir químicamente a algunas especies inorgánicas y para la producción de ligantes orgánicos que incrementan la solubilidad de iones metálicos y, por lo tanto, su movilidad (Manahan, 2007; Albarède, 1995).

3.4 Clasificación de las rocas

Para finales del siglo XVIII, la mayoría de los geólogos habían aceptado el esquema genético para clasificar las rocas que seguimos usando hoy (Figueruelo, 2004). Este esquema se centra en el origen (génesis) de las rocas:

- Rocas ígneas

Las rocas ígneas se forman cuando un magma se enfría y se solidifica. Las rocas ígneas extrusivas o volcánicas se forman cuando una lava se enfría sobre la superficie. El magma que se solidifica en zonas profundas produce rocas ígneas intrusivas o plutónicas (White, 1997).

Conforme el magma se enfría los iones que lo componen se disponen según modelos ordenados durante un proceso denominado cristalización. El enfriamiento lento se traduce en la formación de cristales bastante grandes. A la inversa, cuando el enfriamiento se produce rápidamente, el resultado es una masa sólida que consiste en diminutos cristales intercrecidos. Cuando el material fundido se enfría instantáneamente, se forma una masa de átomos desordenados a los que se conoce como vidrio (Figuerelo, 2004; Marshak, 2013).

Las rocas ígneas se clasifican casi siempre por su textura y su composición mineral: Por textura se entiende al aspecto general de la roca basado en el tamaño y disposición de los cristales. El factor más importante que condiciona la textura es la velocidad de enfriamiento del magma. Las texturas comunes de las rocas ígneas son afaníticas, con granos demasiado pequeños para ser distinguidos a simple vista; fanerítica, con cristales intercrecidos de aproximadamente igual tamaño y lo suficientemente grandes para ser identificados a simple vista; porfídica, que tiene cristales grandes (fenocristales) englobados en una matriz de cristales más pequeños, y vítrea (Heinke, 1999).

La composición mineral de una roca ígnea viene determinada en último extremo por la composición química del magma a partir del cual cristalizó, los minerales con puntos de fusión más altos cristalizan antes que los minerales con puntos de fusión más bajos (Tabla 3.3) (Wicander & Monroe, 1999; Misra, 2012).

Tabla 3.3 Clasificación de los principales grupos de rocas ígneas según su composición mineral y su textura.

Composición química		Granítica (félsica)	Andesítica (intermedia)	Basáltica (máfica)	Ultramáfica
Minerales dominantes	Cuarzo		Anfíbol	Piroxeno	Olivino
	Feldespato potásico		Plagioclasa rica en sodio y calcio	Plagioclasa rica en calcio	Piroxeno
Minerales accesorios	Anfíbol		Piroxeno	Anfíbol	Plagioclasa rica en calcio
	Moscovita		Biotita	Olivino	
	Biotita				
T E X T U R A	Fanerítica	Granito	Diorita	Gabro	Peridotita
	Afanítica (grano fin)	Riolita	Andesita	Basalto	Komatita
	Porfídica	Porfídico.- precede cualquiera de los nombres anteriores siempre que haya fenocristales apreciables			
	Vítrea	Obsidiana (vidrio compacto)			
	Piroclástica (fragmentaria)	Pumita (vidrio vacuolar)			
		Toba (fragmentos menores a 2mm)		Poco comunes	
		Brecha volcánica (fragmentos de más de 2mm)			
Color de la roca (basado en el % de minerales oscuros)		0% a 25%	25% a 45%	45% a 85%	85% a 100%

(Tarbuck & Lutgens, 2005).

- Rocas sedimentarias

Las rocas sedimentarias consisten en sedimentos que, en la mayoría de los casos, se han litificado para formar rocas sólidas mediante los procesos de compactación y cementación. El sedimento tiene dos orígenes principales (Tarbuck & Lutgens, 2005):

1. Como material detrítico, que se origina y es transportado en forma de clastos a partir de la meteorización mecánica y química, que, cuando se litifican, forman las rocas sedimentarias detríticas.
2. A partir de material soluble producido fundamentalmente por meteorización química, que, cuando precipita, forma las rocas sedimentarias químicas.

Por litificación se entienden los procesos mediante los cuales los sedimentos no consolidados se transforman en roca sedimentaria compacta. La mayoría de las rocas sedimentarias se litifican por medio de compactación o cementación, o ambas. Se produce compactación cuando el peso de los materiales suprayacentes comprime los sedimentos más profundos (Appelo & Postma, 2005).

La cementación, el proceso más importante por el cual los sedimentos se convierten en rocas sedimentarias, se produce cuando los materiales cementantes solubles, como la calcita, la sílice y el óxido de hierro, precipitan entre los granos del sedimento, rellenando los espacios vacíos y aglutinando las partículas (Marshak, 2013).

Por diagénesis se entienden todos los cambios físicos, químicos y biológicos que tienen lugar después del depósito de los sedimentos, así como durante y después del momento en el que se convierten en roca sedimentaria. El enterramiento fomenta la diagénesis, la diagénesis incluye la litificación (Henry & Heinke, 1999).

Las rocas sedimentarias pueden dividirse en dos grupos principales: detríticas y químicas (Wicander & Monroe, 1999).

- Todas las rocas detríticas tienen una textura clástica, que consiste en fragmentos discretos y clastos que se cementan y compactan juntas. El principal criterio de subdivisión de las rocas detríticas comunes son el conglomerado, la arenisca y la lutita. La base fundamental para distinguir las rocas del grupo químico entre sí es su composición mineral.
- Algunas rocas químicas, como las depositadas cuando se evapora el agua del mar, tienen una textura no clástica en la cual los minerales forman un mosaico de cristales entrelazados. Sin embargo, en realidad, muchas de las rocas sedimentarias clasificadas en el grupo químico contienen también al menos pequeñas cantidades de sedimento detrítico. Entre las rocas químicas comunes se cuentan la caliza, el yeso y el carbón (por ejemplo, lignito y hulla).

La tabla 3.4 presenta los principales criterios de clasificación de rocas sedimentarias según sus dos grupos principales:

Tabla 3.4 Clasificación de las rocas sedimentarias.

Rocas sedimentarias dendríticas		
Textura clásica, Tamaño del clasto	Nombre del sedimento	Nombre de la roca
Grueso (más de 2 mm)	Grava (clastos redondeados)	Conglomerado
	Grava (clastos angulosos)	Brecha
Medio (de 1/16 a 2 mm)	Arena (Si el feldespato es abundante la roca se denomina arcosa)	Arenisca
Fino (de 1/16 a 1/256 mm)	Limo	Limolita
Muy fino (menos de 1/256 mm)	Arcilla	Lutita
Rocas sedimentarias químicas		
Composición	Textura	Nombre de la roca
Calcita CaCO ₃	No clástica: cristalino de fino a grueso	Caliza cristalina Travertino
	Clástica: caparazones y fragmentos de caparazón visibles, segmentados débilmente	Coquina
	Clástica: caparazones y fragmentos de caparazón de diversos tamaños cementados con cemento de calcita.	Caliza fosilífera
	Clástica: caparazones y arcilla microscópicos	Creta
		Caliza bioquímica
Cuarzo SiO ₂	No clástica: cristalino muy fino	Rocas silíceas (color claro) Pedernal (color oscuro)
Yeso CaSO ₄ ·2H ₂ O	No clástica: cristalino muy fino	Yeso
Halita NaCl	No clástica: cristalino de fino a grueso	Salgema
Fragmentos vegetales alterados	No clástica: materia orgánica de grano fino	Hulla

(Tarbuck & Lutgens, 2005).

- Rocas metamórficas

Las rocas metamórficas se forman a partir de rocas preexistentes (ya sean rocas ígneas, sedimentarias u otras rocas metamórficas) que han sido alteradas por los agentes del metamorfismo, entre los que se cuentan el calor, la presión y los fluidos químicamente activos. Durante el metamorfismo el material permanece esencialmente sólido. Los cambios que se producen en las rocas son texturales, así como mineralógicos (Tarbuck & Lutgens, 2005).

El metamorfismo se produce casi siempre en uno de estos tres ambientes: cuando una roca está en contacto con un magma, se produce metamorfismo de contacto térmico; cuando el agua caliente, rica en iones circula a través de la roca, se produce alteración química por un proceso llamado metamorfismo hidrotermal; o durante la formación de montañas, donde grandes volúmenes de rocas experimentan metamorfismo regional. El mayor volumen de rocas metamórficas se produce mediante el metamorfismo regional (Henry & Heinke, 1999).

La composición mineral de la roca original determina, en gran medida, el grado en que cada agente metamórfico provocará cambios. El calor es el agente más importante porque proporciona la energía que impulsa las reacciones químicas que provocan la recristalización de los minerales. La presión, como la temperatura, también aumenta con la profundidad. Cuando están sometidos a una presión de confinamiento, los minerales pueden recristalizar en formas más compactas (Misra, 2012).

El grado de metamorfismo se refleja en la textura y la mineralogía de las rocas metamórficas. Durante el metamorfismo regional, las rocas suelen desarrollar una orientación preferente denominada foliación en la que sus minerales planares y alargados se alinean. La foliación se desarrolla conforme los minerales planares y alargados rotan en una alineación paralela, recristalizan y forman nuevos granos que muestran una orientación preferente o se deforman plásticamente y se convierten en partículas aplanadas con una alineación planar (Albarède, 1995).

La pizarrosidad es un tipo de foliación en el que las rocas se separan limpiamente en capas delgadas a lo largo de superficies en las que se alinean los minerales planares. La esquistosidad es un tipo de foliación definido por el alineamiento paralelo de los minerales planares de grano medio a grueso. Durante el metamorfismo de grado alto, las migraciones iónicas pueden hacer que los minerales se segreguen en capas o bandas diferenciadas. Las rocas metamórficas con una textura bandeada se llaman gneises. Las rocas metamórficas compuestas por un solo mineral que forma cristales equidimensionales suelen tener un aspecto no foliado (Cornejo et al., 2013).

La textura, observaciones y precursores de las rocas metamórficas se muestran en la tabla 3.5:

Tabla 3.5 Clasificación de las rocas metamórficas comunes.

Nombre de la roca	Textura	Tamaño de grano	Observaciones	Protolito	
Pizarra	 Aumento del metamorfismo	Foliada	Muy fino	Pizarrosidad excelente, superficies lisas sin brillo	Lutitas, pelitas
Filita			Fino	Se rompe a lo largo de superficies onduladas, brillo satinado	Pizarra
Esquisto			Medio a grueso	Predominan los minerales micáceos, foliación escamosa	Filita
Gneis			Medio a grueso	Bandeado composicional debido a la segregación de los minerales	Esquisto, granito o rocas volcánicas
Migmatita			Medio a grueso	Roca bandeada con zonas de minerales cristalinos claros	Gneis, esquisto
Milonita	Poco foliada	Fino	Cuando el grano es muy fino, parece sílex, suele romperse en láminas	Cualquier tipo de roca	
Meta-conglomerado		Grueso	Cantos alargados con orientación preferente	Conglomerado o rico en cuarzo	
Mármol	No foliada	Medio a grueso	Granos de calcita o dolomita entrelazados	Caliza, dolomía	
Cuarcita		Medio a grueso	Granos de cuarzo fundidos, masiva, muy dura	Cuarzoarenita	
Corneana		Fino	Normalmente, roca masiva oscura con brillo mate	Cualquier tipo de roca	
Antracita		Fino	Roca negra brillante que puede mostrar fractura concoide	Carbón bituminoso	
Brecha de falla		Medio a muy grueso	Fragmentos rotos con una disposición aleatoria.	Cualquier tipo de roca	

(Tarbuck & Lutgens, 2005).

3.5 El ciclo de las rocas

Los intercambios y conversiones entre las rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, así como los procesos involucrados se describen por medio del ciclo de las rocas (Figura 3.2). Una roca de cualquiera de estos tres tipos puede transformarse en cualquier otro tipo o cambiarse a una roca diferente del mismo tipo general a través de este ciclo (Manahan, 2007).

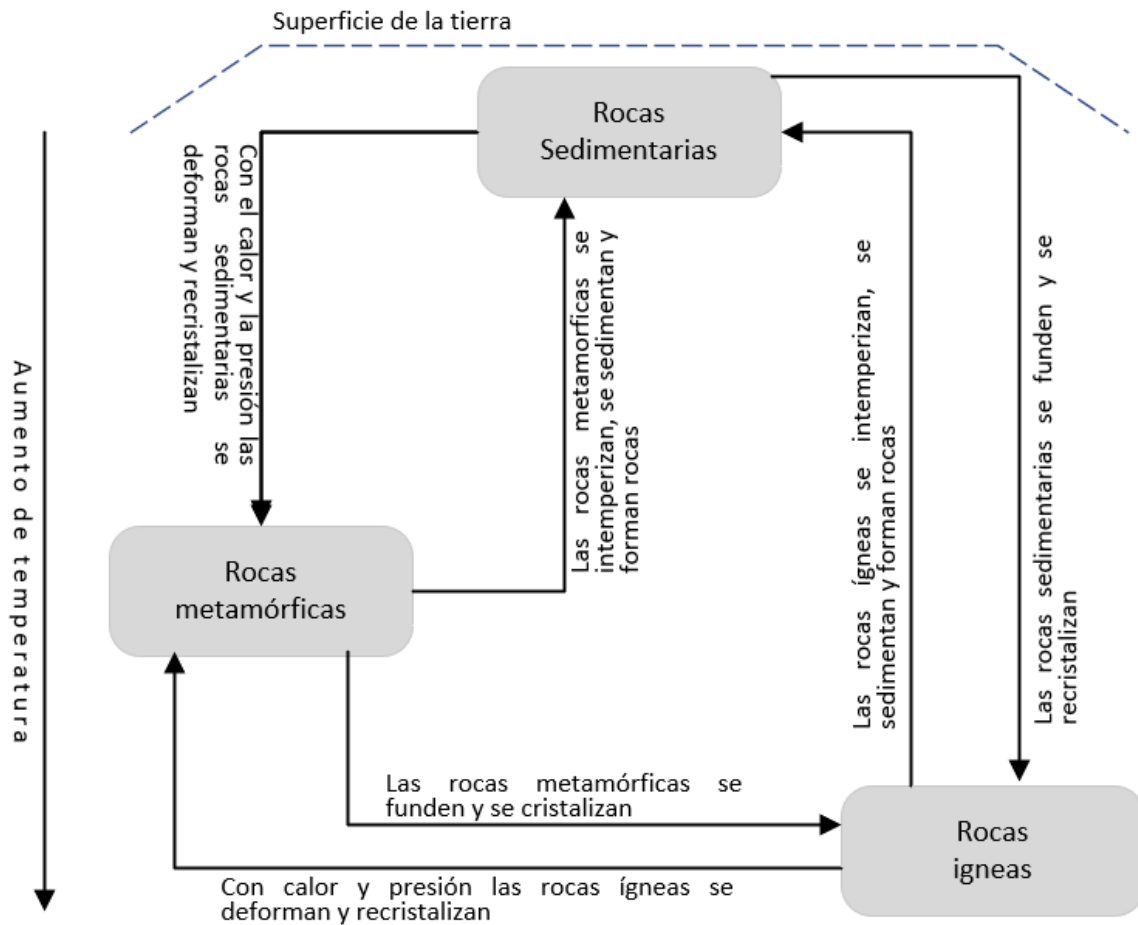


Figura 3.2 Diagrama general del ciclo de las rocas. (Manahan, 2007).

3.6 Suelo

El suelo consiste en rocas o sedimentos que han sido modificados por la interacción física y química con material orgánico, agua de lluvia y organismos a lo largo del tiempo. El suelo es uno de los recursos más valiosos de nuestro planeta. Cuando se considera la Tierra como un sistema, se suele hacer referencia al suelo como una interfase: un límite común donde interactúan partes diferentes de un sistema. Ésta es una designación apropiada porque el suelo se forma allí donde se unen la tierra sólida, la atmósfera, la hidrosfera y la biosfera (Sposito, 2008; Drever, 2005).

El suelo es un material que se desarrolla en respuesta a interacciones ambientales complejas entre diferentes partes del sistema terrestre. Con el tiempo, el suelo evoluciona de manera gradual hasta un estado de equilibrio con el entorno. El suelo es dinámico y sensible a prácticamente todos los aspectos de su entorno (Sierra, 2007).

Tres procesos que tienen lugar en la superficie de la Tierra o justo debajo de ella contribuyen a la formación del suelo (Sposito, 2008; Heinke, 1999):

- I. Primero, la meteorización o intemperismo químico y físico produce escombros sueltos, nuevos minerales (como arcilla) e iones en solución.
- II. En segundo lugar, el agua de lluvia se filtra a través de los escombros y transporta los iones disueltos y las escamas de arcilla hacia abajo. La región en la que tiene lugar este transporte descendente se llama zona de lixiviación, porque la lixiviación significa extraer, absorber y remover. Más abajo, los cristales minerales nuevos precipitan directamente del agua o se forman por reacción del agua con los desechos. Además, el agua deja su carga de arcilla fina. La región en la que se acumulan nuevos minerales y arcilla es la zona de acumulación.
- III. En tercer lugar, los microbios, los hongos, las plantas y los animales interactúan con los sedimentos produciendo ácidos que capean los granos, absorbiendo átomos de nutrientes y dejando residuos y restos orgánicos. Las raíces de las plantas y los animales excavadores (insectos, gusanos y tuzas) agitan y rompen el suelo, y los microbios metabolizan los minerales y la materia orgánica y liberan sustancias químicas.

Debido a que los diferentes procesos de formación del suelo operan a diferentes profundidades, los suelos suelen desarrollar zonas distintas, conocidas como horizontes del suelo, dispuestas en una secuencia vertical llamada perfil del suelo (Drever, 2005).

Capítulo 4 - Hidrogeoquímica

4.1 Introducción

La evolución de las propiedades y la composición en el medio geológico es, en primer lugar, un cambio en las propiedades y la composición del agua subterránea como resultado de su reacción a la acción de factores externos. Los factores climáticos, hidrológicos, biológicos-edáficos, antropogénicos y de otros tipos alteran el equilibrio energético y material del medio, y la resistencia del medio a esta acción y la tendencia a restablecer el equilibrio son la sustancia de procesos espontáneos subordinados únicamente a las leyes de la termodinámica, física y química (Freeze & Cherry, 1979).

El agua subterránea, termodinámicamente, es parte de un complejo sistema heterogéneo llamado medio geológico. Este medio incluye, además del agua subterránea, rocas y a menudo gases o líquidos complejos no polares. Las rocas como agregado de varios minerales componen la mayor parte del medio geológico. Cada mineral puede considerarse como una fase sólida individual de la fase de composición constante. Esto permite que los minerales se vean como elementos de un solo compuesto donde la presencia de impurezas generalmente se ignora (Tikhomirov, 2016).

4.2 Concentración termodinámica

La energía libre de Gibbs caracteriza el trabajo útil máximo, el cual se realiza entre átomos y moléculas considerando a la energía potencial de los electrones. A este respecto, se puede suponer que la energía libre de los elementos por se es igual a cero. Entonces, los valores de la entalpía libre media (molar) y de cualquier compuesto pueden caracterizarse como energía de su formación en la cantidad de 1 mol (Appelo & Postma, 2005).

Para comparar la entalpía libre de la formación de diferentes compuestos, es necesario medir la energía de su formación a partir de elementos individuales en algunas condiciones idénticas. Estas condiciones idénticas en la formación de diferentes compuestos se denominan condiciones estándar (1 bar de presión y 298.15 K de temperatura) (Donado, 1999).

La misma sustancia pura en tales condiciones puede estar en un estado físico diferente (gas, líquido o sólido), es por eso que la entalpía libre media se evalúa como la formación de una sustancia a su estado más estable en condiciones estándar, que se denomina estado estándar. Las excepciones son los iones, que no pueden existir fuera de la solución de agua en forma pura. Es por eso que se compara la entalpía libre de su formación en condiciones de alguna solución estándar. Como tal, se seleccionó una solución de agua monomolal de un ion con propiedades ideales, es decir, infinitamente diluido, en condiciones estándar (Hem, 1985).

Actividad en soluciones ideales

En una solución suficientemente diluida las moléculas de los componentes disueltos están tan desconectadas entre sí por el disolvente que su interacción puede ser ignorada. A tales soluciones son aplicables las leyes de las soluciones infinitamente diluidas, que son análogas a las leyes de la solución de gas ideal (Tikhomirov, 2016).

De acuerdo con la teoría del estado de la solución de gas ideal, el cambio de la energía libre de Gibbs de cada componente "i" a temperatura constante depende solo de su presión parcial según la ecuación (Merkel & Nordstrom, 2008):

$$\Delta G_i = G_{i,2} - G_{i,1} = RT \ln(p_{i,2}) - RT \ln(p_{i,1}) = RT \ln\left(\frac{p_{i,2}}{p_{i,1}}\right)$$

Donde:

ΔG : Cambio de energía libre de Gibbs (energía/mol)

R: Constante universal de los gases (energía/mol K)

T: Temperatura (K)

P: Presión (bar)

Para simplificar los cálculos, se supone que $G_{i,1} = \Delta G_{P,298.15K,i}^0$ y se establece a $p_{i,1}$, con la presión parcial del componente a condiciones estándar, una presión de 1 bar. Entonces, la desviación de la entalpía libre de sus valores en condiciones estándar es igual a:

$$\Delta G_i = G_i - \Delta G_{P,298.15K,i}^0 = RT \ln\left(\frac{p_i}{p_i^0}\right)$$

La relación de presiones parciales del componente "i" en la solución y en su estado estándar se denomina concentración termodinámica o actividad. Luego, la energía libre de Gibbs del componente i en condiciones no estándar se calcula a partir de:

$$G_i = \Delta G_{P,298.15K,i}^0 + RT \ln(a_i)$$

Los componentes fase gas en condiciones estándar están solo en estado gaseoso y tienen en forma pura una presión parcial $p_i^0 = 1$ bar.

Los componentes hidrófobos no polares en condiciones estándar existen en forma de líquido y vapor, y su presión parcial es igual a la presión de vapor de saturación p_i^0 , que es notablemente inferior a 1 bar. François-Marie Raoult (1830-1901), estableció que la presión parcial de los componentes en soluciones diluidas está asociada con su fracción molar (Tikhomirov, 2016; Freeze & Cherry, 1979). Según la ley de Raoult:

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i$$

Los componentes hidrófilos polares están representados en solución por iones, que no existen en forma pura, entonces, para ellos se usa un sistema asimétrico de estándares donde la actividad igual a 1 en forma pura tiene solo al disolvente (Hem, 1985; Dassargues, 2019). Para los iones disueltos como estado estándar se aceptan sus hipotéticas soluciones monomolares con propiedades de dilución infinita. En particular, la concentración de componente polar en condiciones estándar se caracteriza por valores de la molalidad $m_i^0 = 1$ mol/kg

Una solución no ideal es aquella en la que hay interacción entre las partículas disueltas. La interacción entre las partículas hace que no todas las moléculas de la concentración medida de una sustancia participen en la reacción o sean activas, por ello la actividad corresponde a una corrección de la concentración (Tabla 4.1) (Tikhomirov, 2016).

Tabla 4.1 Resumen de las ecuaciones del coeficiente de actividad (elaboración propia).

Tipo de disolución	Sólidas y líquidas	Gaseosas	Acuosas
Ideal	$a_i = x_i$	$a_i = p_i$	$a_i = m_i$
No ideal	$a_i = \gamma_i \cdot x_i$	$a_i = \gamma_i \cdot p_i$	$a_i = \gamma_i \cdot m_i$

Donde el coeficiente de actividad es un tipo de corrección de la concentración ideal debida a interacciones entre las partículas o comportamiento no ideal.

4.3 Actividad de un ion y fuerza iónica

La actividad de un ion está relacionada con la concentración (subtema 4.2), se calcula a partir de la siguiente ecuación (Appelo & Postma, 2005):

$$a_i = \frac{\gamma_i \cdot m_i}{m_i^0}$$

Donde:

a_i = actividad del ion "i" (adimensional)

γ_i = coeficiente de actividad del ion "i" (adimensional)

m_i = concentración molal del ion "i" (mol/kg)

m_i^0 = concentración molal de referencia (1 mol del componente "i"/kg)

Pero a su vez, el coeficiente de actividad (γ_i) varía con la concentración electrolítica del sistema o fuerza iónica. En una solución de electrolitos, no es sólo la concentración de los iones la que determina la desviación de la idealidad de la solución, sino también la

influencia de la magnitud de sus cargas sobre todos los demás iones del electrolito en solución. Estas influencias se manifiestan en una serie de interacciones electrostáticas, como las fuerzas de atracción entre iones con cargas opuestas y de repulsión entre los iones con un mismo sentido de cargas, así como la agitación térmica que producen los iones en sus movimientos de atracción o repulsión. Estas interacciones son conocidas con el nombre de fuerza iónica (Hem, 1985; Fagundo & González, 2005).

La fuerza iónica de una solución es una medida de la población total de iones que existen en ella, de las fuerzas interiónicas de atracción y repulsión que se producen y por consiguiente una medida general de la desviación de idealidad del entorno de la solución (Appelo & Postma, 2005).

Lewis y Randall (1961) definieron la fuerza iónica para reflejar el efecto de las cargas y las interacciones interiónicas sobre las actividades de los electrolitos y, por tanto, sobre los coeficientes de actividad iónica. La definición original de fuerza iónica (símbolo I o μ) se dio como (Donado, 1999; Hem, 1985):

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot Z_i^2$$

Donde:

I = fuerza iónica (mol/L)

c_i = concentración molar (mol/L)

Z_i = carga del ion (adimensional)

Dado que en las disoluciones no ideales los volúmenes no son aditivos, es más conveniente trabajar con molalidad m_i (mol/kg disolvente) como unidad de concentración (masa en lugar de volumen). En este caso, la fuerza iónica quedaría definida como (Tikhomirov, 2016):

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2$$

Existen numerosos métodos para aproximar el valor de γ_i , pero el mayormente utilizado, principalmente con aguas relativamente diluidas, es el de la teoría propuesta por Debye-Hückel, (para valores de $I > 0,1$) y que consiste en la fórmula (Frezze & Cherry, 1979):

$$\log_{10} \gamma_i = - \frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a_i \cdot B \cdot \sqrt{I}}$$

que es la ecuación original (Robinson & Stokes, 1955), donde A y B son constantes definidas por:

$$A = \frac{1.82 \times 10^6 \cdot d^{\frac{1}{2}}}{(\beta T)^{\frac{3}{4}}} \quad y \quad B = \frac{50.29 \times 10^8 \cdot d^{\frac{1}{2}}}{(\beta T)^{\frac{1}{2}}}$$

A es un parámetro que representa la distancia de aproximación más cercana de los iones. Para soluciones acuosas a 25 °C, $A = 0.51 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$ y $B = 3.29 \text{ nm}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$ (Wright, 2007). d = densidad del agua, β = constante dieléctrica del agua y T = temperatura del agua.

El parámetro “ a_i ” (diámetro efectivo del ion en disolución) se puede estimar de datos experimentales. La ecuación de Debye-Huckel puede desarrollarse añadiendo un segundo parámetro ajustable “ b ” (Robinson’ y Stokes, 1955):

$$\log \gamma_i = \frac{A \cdot Z_i^2 \cdot I^{\frac{1}{2}}}{1 + a_i \cdot B \cdot I^{\frac{1}{2}}} + b_i$$

El nuevo parámetro “ b ” introduce el efecto de la disminución de la concentración del disolvente en disolución, cuando dicha disolución es concentrada. Existen diversas fuentes donde se dan los valores de “ a ” y “ b ” para los iones mayoritarios reportados en tablas.

4.4 Condición de electroneutralidad

Una condición fundamental de las soluciones electrolíticas es que, en una escala macroscópica, más que en la escala molecular, existe una condición de electroneutralidad, es decir, la preservación de su neutralidad eléctrica. Significa que las sumas de cargas de los aniones y cationes disueltos en agua siempre son numéricamente iguales y de signo opuesto, en forma de ecuación se escribe como (Freeze & Cherry, 1979):

$$\sum z_i \cdot C_{M,i_{cationes}} = \sum z_i \cdot C_{M,i_{aniones}}$$

Donde:

Z_i = valencia iónica o carga de la especie “ i ”

C_{Mi} = molalidad de la especie “ i ”

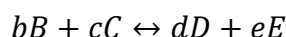
Las cantidades obtenidas en los lados izquierdo y derecho de la ecuación deben ser aproximadamente iguales. Es una práctica común expresar la desviación de la igualdad en la forma (Appelo & Postma, 2005):

$$E(\%) = \frac{\sum z \cdot C_{M,cationes} - \sum z \cdot C_{M,aniones}}{\sum z \cdot C_{M,cationes} + \sum z \cdot C_{M,aniones}} \cdot 100\%$$

Donde $E(\%)$ es el error del balance de carga expresado en porcentaje y los otros términos son como se definió anteriormente.

4.5 Ley de acción de masas

El estudio de los equilibrios químicos se basa en la ley de acción de masas, que establece que la velocidad de una reacción química es proporcional a las masas activas de las sustancias participantes. Este principio fue propuesto por Guldberg y Waage a mediados del siglo XIX (Hem, 1985). A esta relación se le denomina constante de equilibrio, y se simboliza como K_{eq} . Si se considera la siguiente reacción reversible (Merkel & Nordstrom, 2008):



Donde b , c , d y e representan el número de moles (coeficientes estequiométricos) de los constituyentes químicos o sustancias B, C, D y E respectivamente. Dado que la reacción anterior se produce en equilibrio, se puede definir un coeficiente que establece la relación entre los reactantes y los productos, conocida como constante de equilibrio termodinámico, definida por la siguiente expresión (Hem, 1985; Appelo & Postma, 2005):

$$K_{eq} = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_B^b \cdot a_C^c}$$

Dónde a es la actividad.

Así, la ley de acción de masas indica que: “en un proceso elemental (reacción que ocurre en una sola etapa), el producto de las concentraciones de los productos en el equilibrio, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es un valor constante para cada temperatura”.

Aunque el valor de la constante de equilibrio (K_{eq}) está asociado a concentraciones molares, se suele expresar como una magnitud adimensional por conveniencia. Es importante destacar que la ley de acción de masas no tiene parámetros que expresen la tasa a la cual se produce la reacción ni tampoco expresa nada sobre la cinética de la reacción, solo es la expresión de un estado de equilibrio (Freeze & Cherry, 1979).

4.6 Equilibrio químico

La fuerza dominante en una reacción química es comúnmente representada por la energía libre de reacción de Gibbs de cada uno de los productos y reactivos que participan en dicha reacción el cual está dado por el parámetro ΔG_r , el cual representa el cambio en la energía interna por unidad de masa y es una medida de la capacidad de reacción para hacer trabajo no mecánico (Kelter et al., 2008).

Así entonces, la condición de equilibrio para una reacción química a cualquier temperatura y presión constante puede definirse como (Kotz, 2009):

$$\sum \Delta G_{\text{productos}} - \sum \Delta G_{\text{reactivos}} = \Delta G_r = 0$$

El cambio estándar de energía libre de la reacción ΔG_r^0 , es la suma de las energías libres de la formación de los productos en su estado estándar, menos la energía libre de la formación de los reactantes en su estado estándar (Freeze & Cherry, 1979):

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_{f,p}^0 - \sum \Delta G_{f,r}^0$$

Donde

ΔG_r^0 = energía libre de la reacción (energía/mol)

$\Delta G_{f,p}^0$ = energía libre de los productos de la reacción (energía/mol)

$\Delta G_{f,r}^0$ = energía libre de las sustancias reaccionantes (energía/mol)

Para la reacción general en la ecuación anterior, el cambio en la energía libre de la reacción está relacionado con el cambio de la energía libre estándar y a la actividad de cada uno de los reactantes y los productos, medidos a la misma temperatura, por la expresión (Appelo & Postma, 2005):

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln \frac{[a]_D^d [a]_E^e}{[a]_B^b [a]_C^c} = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln K$$

Dónde:

R = constante universal de gases (energía/mol K)

T = temperatura (K)

Para que una reacción química proceda espontáneamente, ΔG_r debe ser menor que cero, en otras palabras, debe haber un decrecimiento neto de energía libre. Si $\Delta G_r > 0$, la reacción puede solo proceder de derecha a izquierda (no espontánea). Si $\Delta G_r = 0$, la reacción no procederá en ninguna dirección, en este caso la condición de equilibrio ha sido alcanzada.

Efecto de la presión y temperatura sobre el equilibrio

La presión tiene solamente un efecto leve sobre los valores de ΔG_f^0 y consecuentemente, tiene poco efecto en la constante de equilibrio. Para propósitos prácticos, la variación en la constante de equilibrio sobre la presión de fluido normalmente encontrada en los primeros cientos de metros de la corteza terrestre, es despreciable.

Los cambios de temperatura, sin embargo, pueden causar cambios significativos en la constante de equilibrio (Appelo & Postma, 2005).

Para obtener valores estimados de K_{eq} , a otras temperaturas puede ser usada una expresión conocida como la relación de Van't Hoff, denominada así, después que el químico holandés realizara contribuciones importantes al entendimiento del comportamiento de la solución a finales de 1800 comienzos de 1900 (Custodio & Llamas, 2001):

$$\log K_T = \log K_{T^*} - \frac{\Delta H_{T^*}}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

Dónde

T^* = temperatura de referencia, usualmente 298.15 K (25 °C)

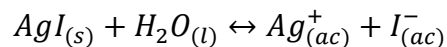
T = temperatura absoluta de la solución

ΔH_T = entalpia a la temperatura de referencia (energía/mol)

Equilibrios heterogéneos

La disolución de sustancias sólidas y de gases en el agua subterránea es el proceso más importante de la hidrogeoquímica, conocido también como la mineralización del agua subterránea. Ya que el agua es un disolvente fuerte, no existe agua pura bajo la superficie de la tierra. Incluso el agua de lluvia y la nieve contienen sustancias disueltas en cantidades no despreciables (Chang & Goldsby, 2012).

Por ejemplo, si se escribe la constante de equilibrio de la siguiente reacción, se tiene:



$$K = \frac{[Ag^+_{(ac)}][I^-_{(ac)}]}{[AgI_{(s)}][H_2O_{(l)}]}$$

Aunque es posible expresar la concentración de un sólido en términos de moles por unidad de volumen, resulta innecesario hacerlo cuando se trata de escribir expresiones de constantes de equilibrio. Para sustancias puras, ya sean sólidas o líquidas, la concentración de referencia es simplemente la de la sustancia pura misma. Por tanto, la división entre la concentración de referencia de cualquier sólido o líquido puro da simplemente 1; por esta razón, no es necesario que los sólidos o líquidos aparezcan en la expresión de la constante de equilibrio (Giai, 2008).

Cuando el disolvente participa en el equilibrio, su concentración también se excluye de la expresión de la constante de equilibrio, siempre y cuando las concentraciones de

reactivos y productos sean pequeñas, en cuyo caso el disolvente es prácticamente una sustancia pura (Chang & Goldsby, 2012; Appelo & Postma, 2005).

Así entonces, la expresión de equilibrio se reduce a:

$$K_{ps} = [Ag_{(ac)}^+][I_{(ac)}^-]$$

Y para las reacciones de solubilidad se suele denominar a K como K_{ps} , que significa producto de solubilidad de la sal disuelta.

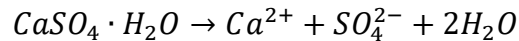
Si se usa la misma definición de K:

- Si $[Ag_{(ac)}^+][I_{(ac)}^-] < K_{ps}$ la sal se disolverá, no se cumple la condición de equilibrio.
- Si $[Ag_{(ac)}^+][I_{(ac)}^-] > K_{ps}$ la sal precipitará en forma de $AgI_{(s)}$ hasta que el producto $[Ag_{(ac)}^+][I_{(ac)}^-] = K_{ps}$ cumpliendo la condición de equilibrio.

4.7 El efecto del ion común

En algunas situaciones la adición de iones debido a la disolución de un mineral puede influenciar la solubilidad de otro mineral en un mayor grado que el efecto ejercido por el cambio en los coeficientes de actividad. Si un electrolito que no contiene Ca^{2+} o CO_3^{2-} es adicionado a la solución acuosa saturada con calcita, la solubilidad de la calcita aumentará debido al efecto de la fuerza iónica. Sin embargo, si un electrolito es adicionado y la solución contiene ya sea con Ca^{2+} o CO_3^{2-} , la calcita eventualmente precipitará debido a que el producto $(Ca^{2+})(CO_3^{2-})$ debe ajustarse para alcanzar un valor igual a la constante de equilibrio. Este proceso es conocido como el efecto del ion común (Chang & Goldsby, 2012; Kelter et al., 2008).

El agua moviéndose arrastrándose de manera subterránea contiene suficiente Ca^{2+} y CO_3^{2-} y su producto de actividad (K) puede encontrar estratos que contienen yeso. La disolución del yeso:



Genera un aumento en la fuerza iónica, y la concentración de Ca^{2+} crece. Expresado en términos de molalidad y coeficientes de actividad, la expresión de equilibrio de calcita es

$$K_{calcita} = \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot (Ca^{2+})(CO_3^{2-})$$

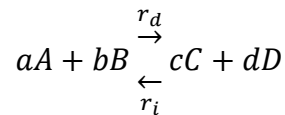
La disolución de yeso causa que el producto del coeficiente de actividad $\gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}$ disminuya. Sin embargo, debido a la contribución de (Ca^{2+}) del yeso disuelto, el producto $(Ca^{2+})(CO_3^{2-})$ incrementa en una cantidad mucho mayor.

Por consiguiente, para la solución que permanece en equilibrio con respecto a la calcita, la precipitación de ésta debe ocurrir.

4.8 Cinética química en el equilibrio

A la situación en que las concentraciones (o más formalmente, las actividades) de cada una de las sustancias que intervienen en la reacción química permanecen constantes a lo largo del tiempo, se la denomina equilibrio químico. En realidad, el equilibrio químico es dinámico dado que continuamente los reactivos se están convirtiendo en productos y los productos se convierten en reactivos; solo que lo hacen a la misma rapidez (Schulz & García, 2018).

La rapidez de reacción en el sentido de formar los productos de la reacción a partir de las sustancias reaccionantes es igual a la del sentido de formar nuevamente reaccionantes a partir de los productos de la reacción formados antes de llegar al equilibrio (Levine, 2013). Suponiendo la reacción:



Donde:

r_d = rapidez de reacción directa

r_i = rapidez de reacción inversa

Ahora si nuestra reacción es un proceso elemental las rapidezces de reacción se pueden escribir como:

$$\begin{aligned} r_d &= k_d[A]^a[B]^b \\ r_i &= k_i[C]^a[D]^b \end{aligned}$$

En las expresiones anteriores, K_d y K_i son las constantes de velocidad específicas para ambas reacciones, directa e inversa, respectivamente. Por definición, ambas velocidades son iguales en el equilibrio y entonces se cumple que:

$$k_d[A]^a[B]^b = k_i[C]^a[D]^b$$

Pasando ambas constantes al mismo lado, y las concentraciones al otro:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^a[D]^b}{[A]^a[B]^b}$$

Como a la temperatura a la que se ha realizado el proceso K_d y K_i son constantes, se puede escribir que:

$$K_{eq} = K_c = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^a[D]^b}{[A]^a[B]^b}$$

Esta constante, K_{eq} o K_c , es la que se denomina constante de equilibrio. Se puede comprender por qué K es siempre constante, independientemente de las concentraciones de las sustancias reaccionantes en el equilibrio. Siempre es igual al cociente de las rapidezces, dos cantidades que en sí mismas son constantes a una temperatura dada (Kotz, 2009).

La magnitud K_{eq} nos informa sobre la proporción entre reactivos y productos en el equilibrio químico, así (Appelo & Postma, 2005):

- Cuando $K_c > 1$, en el equilibrio resultante la mayoría de los reactivos se han convertido en productos.
- Cuando $K_c \rightarrow \infty$, en el equilibrio prácticamente solo existen los productos.
- Cuando $K_c < 1$, indica que, cuando se establece el equilibrio, la mayoría de los reactivos quedan sin reaccionar, formándose solo pequeñas cantidades de productos.

La dependencia de la rapidez de reacción con la temperatura se puede expresar con la ecuación de Arrhenius (Fagundo & González, 2005):

$$k = Ae^{\frac{Ea}{RT}}$$

Donde:

k: constante cinética de la reacción (rapidez)

A: factor pre-exponencial (rapidez)

Ea: Energía de activación por mol de reactivos (energía/mol)

R: Constante universal de los gases (energía/mol K)

T: Temperatura (K)

Cociente de reacción

En la expresión de la Ley de Acción de Masas para una reacción general que no haya conseguido alcanzar el equilibrio, por convención se sustituye la letra K por la letra Q , y su expresión se escribe como (Tikhomirov, 2016):

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Donde Q es el llamado cociente de reacción, y las concentraciones expresadas en él son las concentraciones fuera del equilibrio. Puede compararse la magnitud Q con la K_{eq} para una reacción en las condiciones de presión y temperatura a que tenga lugar, con el fin de prever si la reacción se desplazará hacia la derecha (aumentando la concentración de reactivos) o hacia la izquierda (Schulz & García, 2018).

Así, por ejemplo, si en un momento determinado $Q < K_{eq}$, como el sistema tiende por naturaleza al equilibrio, la reacción hacia la derecha se producirá en mayor medida que la que va hacia la izquierda. Al contrario, cuando $Q > K_{eq}$, la reacción predominante será la inversa, es decir, de derecha a izquierda, hasta alcanzar el equilibrio (Appelo & Postma, 2005).

4.9 Índice de saturación

Una de las formas más utilizadas para analizar las modificaciones que se producen en un ambiente hidroquímico natural es determinar la variación de los índices de saturación (IS) correspondientes a los minerales que pudieran generarse a partir de la disolución (Fagundo & González, 2005; Custodio & Llamas, 2001).

Como se definió anteriormente, la energía libre de una reacción se puede expresar como:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln(Q)$$

Y en el equilibrio se cumple que:

$$\Delta G_r = 0 \text{ y } Q = K_{eq} \therefore \Delta G_r^0 = -RT \ln(K_{eq})$$

La combinación de las ecuaciones en el equilibrio y no equilibrio da lugar a:

$$\Delta G_r = RT \ln(Q) - RT \ln(K_{eq}) = RT \ln\left(\frac{Q}{K_{eq}}\right) = 2.303 \cdot RT \cdot \log\left(\frac{Q}{K_{eq}}\right)$$

Termodinámicamente hablando, en un sistema en desequilibrio siempre se tiende hacia una condición tal que $\Delta G_r = 0$ por lo que si $Q > K_{eq}$ la reacción se producirá hacia la izquierda y si $Q < K_{eq}$ la reacción se desplazaría hacia la derecha.

Para comparar el estado de la reacción disolución-precipitación de un determinado mineral se utiliza el índice de saturación el cual permite, en un momento particular del tiempo y del espacio, saber si la reacción se encuentra en equilibrio o no. La expresión que define el índice de saturación es la siguiente (Appelo & Postma, 2005):

$$IS = \log\left[\frac{Q}{K_{eq}}\right]$$

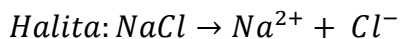
- Si el índice de saturación (IS) > 0 , la reacción tenderá a equilibrarse hacia la izquierda, generando precipitación mineral
- Si el IS < 0 , la reacción tendería hacia la derecha, generando disolución mineral.
- Si IS = 0, la reacción está en equilibrio, lo que significa que el agua se encuentra saturada con respecto al mineral.

4.10 Procesos que modifican la química del agua

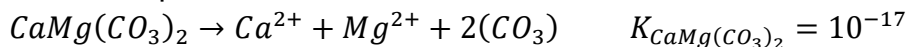
Disolución mineral congruente e incongruente

Existen algunos minerales que reaccionan rápido en contacto con el agua subterránea. Este es el caso particularmente de los minerales más solubles que son: halita, fluorita, yeso y la mayoría de los minerales carbonatados, con los cuales el equilibrio se alcanzará dentro de un intervalo de tiempo que es corto comparado con el tiempo de residencia del agua subterránea (Appelo y Postma, 2005, Drever, 2005). Existen dos tipos de disolución de minerales:

- Disolución congruente: Cuando los productos de una reacción de disolución son todas especies iónicas. Este es el caso de la disolución por las aguas naturales de los minerales halita, calcita, dolomita y yeso:



- Se lleva a cabo cuando la disolución del mineral da lugar a especies iónicas y moléculas no solubles de naturaleza química muy distinta del compuesto inicial (mineral secundario). Como ejemplo se presenta la disolución incongruente de la dolomita, que ocurre de acuerdo a la reacción:



Al disolverse la dolomita aporta iones calcio, magnesio y carbonatos. Cuando el agua se encuentre en equilibrio con la dolomita, será sobresaturada con respecto a calcita al sobrepasar su constante de solubilidad, siguiente condición: $(Ca^{2+})(CO_3) > 10^{-8.4}$ con lo que precipitará calcita (Freeze & Cherry, 1979)

Intercambio iónico

Los materiales geológicos porosos están compuestos de un porcentaje apreciable de partículas de tamaño coloidal que tienen la capacidad de intercambiar iones adsorbidos en su superficie (Fagundo & González, 2005).

Como resultado del proceso de intemperismo de las rocas por los agentes exógenos se originan los suelos, constituidos por minerales de tipo arcilloso. En la superficie de estos minerales se originan cargas eléctricas. En su interacción con el agua los sitios cargados adquieren grupos OH^{-} que quedan adsorbidos en la superficie del mineral y otras capas de cationes, así como aniones que también tienden a ser adsorbidos en la zona adyacente a la capa hidroxilada, estableciéndose una carga neta que puede ser positiva o negativa, en dependencia de las condiciones ácido-básicas presentes en el medio (Younger, 2007).

Estos materiales se caracterizan por tener un desbalance eléctrico, los cuales llegan al equilibrio rodeándose de cationes o aniones según sea la carga faltante; ya que los iones

están débilmente retenidos, cuando entran en contacto con el medio acuoso, pueden reemplazar valencia a valencia por otros iones del mismo signo, a este proceso se le denomina intercambio iónico (Appelo y Postma, 2005).

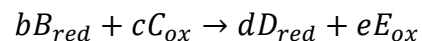
Intemperismo de los silicatos.

El intemperismo de los silicatos es un proceso lento y que impacta en la química del agua, ya sea por las especies químicas disueltas, o por las arcillas que se forman debido a este. El intemperismo de los silicatos conforma el principal mecanismo de amortiguamiento de pH en sedimentos que no contienen minerales carbonatados (Fagundo & González, 2005; Appelo y Postma, 2005). El intemperismo de los silicatos puede formar entre otros productos cationes de sodio, calcio, potasio, del mismo modo la mayoría de los procesos de intemperismo de los silicatos consume protones por lo que el pH aumenta (Appelo y Postma, 2005).

Al tener los silicatos estructuras cristalinas complejas, donde pueden albergar iones como magnesio, aluminio, calcio o hierro, las especies químicas que se producen como resultado de la disolución suelen ser muy variadas, por lo que para obtener un panorama general del estado de intemperismo es necesario contar con ecuaciones que describan la distribución de especies en una disolución donde se encuentren presentes más de un tipo de mineral (Donado, 1999).

Reacciones de oxido-reducción

Las reacciones de óxido reducción (redox) son aquellas en las que para pasar de una especie química a otra existe necesariamente un intercambio de electrones de un átomo a otro. La siguiente ecuación puede interpretarse como la expresión general para las reacciones redox: (Chang & Goldsby, 2008).



En este caso se puede considerar que la especie B_{red} libera o dona electrones y así reduce a C_{ox} , para transformarse en D_{red} .

Se trata de un proceso de transferencia de electrones que consta de dos reacciones electroquímicas parciales, la oxidación y la reducción, que se balancean recíprocamente (no hay electrones libres) (Schulz & García, 2018).

La relación entre las especies químicas se integra en la ecuación de la energía libre de Gibbs, así como su relación con la diferencia de potencial desarrollado por una reacción redox y se expresa como:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln \frac{[a]_D^d [a]_E^e}{[a]_B^b [a]_C^c} = nFE$$

Donde:

n : Número de electrones transferidos en la reacción.

F : Constante de Faraday

E : Potencial eléctrico

Debe tenerse en cuenta que, por su cinética lenta, la mayoría de las reacciones redox en los sistemas acuosos naturales no se rigen por la ley de acción de masas y su equilibrio se expresa a través del potencial redox (E_h en voltios), calculado mediante la ecuación de Nerst (Hem, 1985):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[a]_D^d [a]_E^e}{[a]_B^b [a]_C^c}$$

Donde:

E : Es el potencial eléctrico de la reacción.

E^0 : Es el potencial eléctrico estándar de la reacción.

Los procesos de oxidación y reducción ejercen un control importante en las concentraciones de O_2 , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , H_2S y CH_4 de las aguas subterráneas por lo que determina contaminantes filtrados producto de la agricultura, la minería, tiraderos de basura, fugas de los sistemas de aguas negras y depósitos industriales (Appelo y Postma, 2005; Milán, 2015).

El concepto de pE

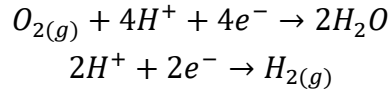
Las soluciones acuosas no contienen electrones libres, sin embargo, es conveniente expresar los procesos redox como semirreacciones y luego manipular las semirreacciones como si ocurrieran en procesos separados. Dentro de este marco, se usa un parámetro conocido como pE para describir la actividad relativa del electrón. Por definición (Freeze & Cherry, 1979):

$$pE = -\log [e]$$

pE, que es una cantidad adimensional, es análogo a la expresión de pH para la actividad de protón (ion de hidrógeno). El pE de una solución es una medida de la tendencia oxidante o reductora de la solución. En paralelo a la convención de asignar arbitrariamente $\Delta G^\circ = 0$ para la hidratación de H^+ (es decir, $K_{H^+} = 0$ para la reacción $H^+ + H_2O = H_3O^+$) el cambio de energía libre para la reducción de H^+ a $H_{2(g)}$ ($H^+ + e^- = 1/2H_{2(g)}$) es cero. pE y pH son funciones de la energía libre implicada en la transferencia de 1 mol de protones o electrones, respectivamente (Custodio & Llamas, 2001).

Los gráficos que muestran la ocurrencia de equilibrio de iones o minerales como dominios relativos a pE (o E_h) y pH se conocen como diagramas de pE–pH o E_h –pH.

Dado el interés en la ocurrencia de equilibrio (es decir, la estabilidad) de especies disueltas y minerales en ambientes acuosos, un primer paso apropiado en la consideración de las relaciones pE–pH es determinar las condiciones bajo las cuales H₂O es estable (Appelo & Postma, 2005). De las semirreacciones redox:

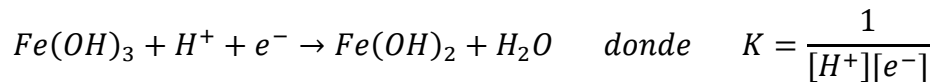


Se obtiene a condiciones de 25 °C:

$$\begin{aligned} pE &= 20.8 - pH + \frac{1}{4} \log P_{O_2} \\ pE &= -pH - \frac{1}{2} \log P_{H_2} \end{aligned}$$

Estas relaciones se trazan como líneas rectas en un diagrama de pE–pH.

Como forma de ejemplo, en las aguas subterráneas el hierro en solución normalmente está presente principalmente como Fe²⁺ y Fe³⁺. Una serie de reacciones de reducción que involucran un material sólido (compuesto de hierro) y H⁺ y e⁻ como reactivos y un compuesto sólido más reducido y agua como productos puede ser:



Expresando esta reacción en la forma de acción de masas, con las actividades de agua y las fases sólidas tomadas como unidad.

Donde se aplica el logaritmo para obtener una expresión con las definiciones de pH y pE:

$$\log K = \log \frac{1}{[H^+]} * \log \frac{1}{[e^-]} \rightarrow \log K - pH - pE = 0$$

La ecuación anterior se representa como una línea en un diagrama de pE–pH. En el dominio de pE–pH por encima de esta línea, Fe(OH)₃ es estable; debajo de la línea se reduce a Fe(OH)₂. Éstos son conocidos como los campos de estabilidad para estos dos compuestos sólidos de hierro (Freeze & Cherry, 1979). Las líneas que representan las muchas otras ecuaciones de reducción obtenidas al hacer reaccionar los sólidos de Fe con H⁺ y e⁻ y H₂O pueden construirse en el diagrama de pE–pH y dan como resultado el diagrama de especies de hierro de la Figura 4.1.

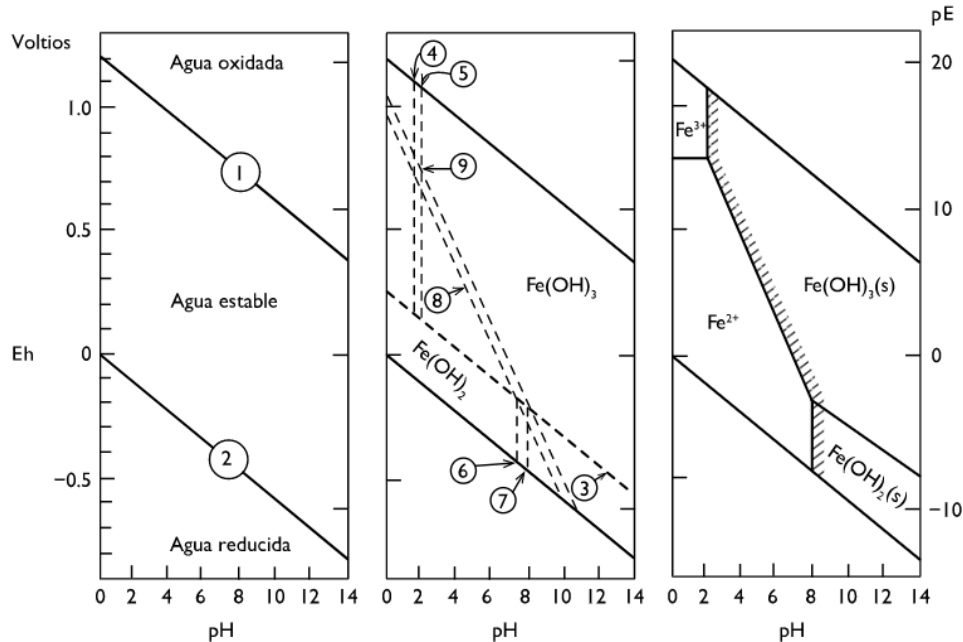


Figura 4.1 Diagramas pE–pH, a 25 °C y 1 bar. (a) Diagrama de estabilidad del agua; (b) Líneas para el sistema Fe–H₂O; (c) Diagrama completo mostrando campos de estabilidad. (Freeze & Cherry, 1979).

El sistema carbonato

En casi todos los terrenos sedimentarios y en muchas áreas de rocas ígneas y metamórficas, el agua subterránea está en contacto con minerales carbonatos durante al menos parte de su historia de flujo. La habilidad de la zona de agua subterránea para minimizar los efectos adversos de muchos tipos de contaminantes puede ser dependiente de interacciones que involucran agua y minerales carbonatos (Worch, 2015).

Es importante destacar que las constantes de equilibrio de las reacciones entre el agua y los minerales de carbonato dependen de la temperatura y de la presión existente en el medio, como también del tipo de sistema en el cual se genere la reacción. De las variables mencionadas anteriormente, la presión de dióxido de carbono y el tipo de sistema son las más relevantes desde el punto de vista de la disolución de minerales carbonatados (Boyd, 2000).

La serie de reacciones que conducen del dióxido de carbono disuelto al carbonato, alcanza rápidamente un equilibrio dinámico, un estado en el que los procesos de avance y retroceso de esta reacción ocurren a velocidades iguales. Agregar ácido aumentará la velocidad de la reacción inversa y de la formación de dióxido de carbono, causando que más dióxido de carbono se difunda fuera de la solución (Younger, 2007). La adición de una base, por otro lado, aumentará la velocidad de la reacción hacia adelante, causando que se formen más bicarbonato y carbonato (Figura 4.2).

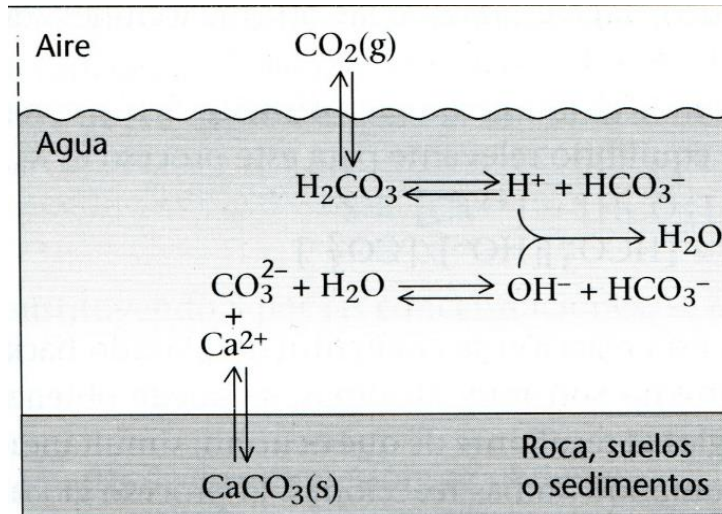


Figura 4.2 Reacciones que involucra el sistema carbonato. (Manahan, 2007).

El pH puede controlar el comportamiento de la reacción, si el ambiente es ácido, la especie predominante será el ácido carbónico, aumentando la disolución de minerales carbonatados, en particular para condiciones de pH menores a 6.5 en cambio en ambientes con pH mayores a 6.5 predominan otras especies, por lo que la disolución de minerales de carbonato disminuye, aumentando la cantidad de CO_3^{2-} (Freeze & Cherry, 1979).

La concentración del ácido carbónico está representada con una línea constante (Figura 4.3) porque no está en función del pH debido a que el sistema es abierto y es alimentado por CO_2 constantemente, el logaritmo de la concentración de bicarbonatos y carbonatos se incrementa cuando aumenta el pH, se pueden apreciar las regiones de pH de las especies dominantes (Merkel & Nordstrom, 2008).

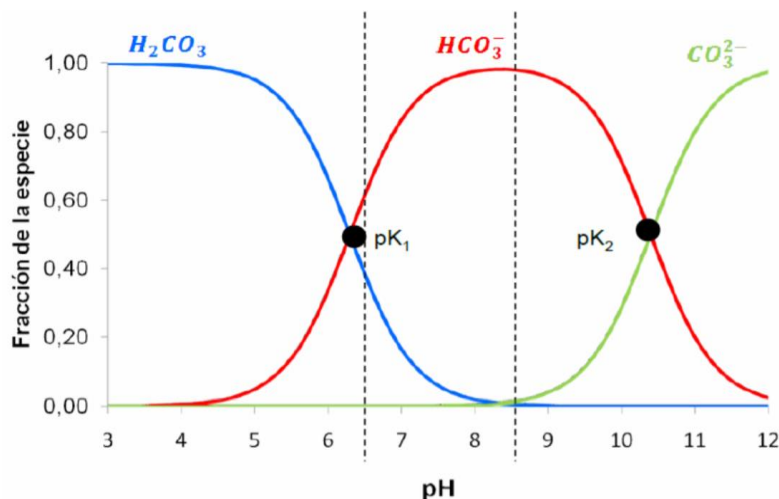


Figura 4.3 Diagrama de fracción del sistema carbonatos según pH. (Baird et al., 2010).

Adsorción y absorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida), como los minerales y sustancia orgánica, que al estar en contacto atraen moléculas de agua o partículas con deficiente carga iónica de forma superficial a este proceso, también es conocido como adsorción física o de Van der Waals por la debilidad entre la unión del adsorbente y el adsorbido (Milán, 2015; Fagundo & González 2005).

El proceso de absorción, es aquel, en el cual las moléculas o átomos de una fase se interpenetran, casi uniformemente en los de la otra fase como pueden ser los minerales arcillosos y las sustancias orgánicas (Marshak, 2013).

Procesos de mezcla

Es la representación de cualquier mezcla dispersiva entre dos o más miembros extremos a lo largo de una línea de flujo o aguas bombeadas de diferentes zonas hidrogeológicas o por combinación de cuerpos de agua superficial con el agua subterránea. Los miembros extremos aportan diferentes fracciones de su composición a las aguas que se encuentran acotadas entre éstas (Donado, 1999).

4.11 Índices hidrogeoquímicos

Las relaciones iónicas son un cálculo de razón o proporción entre un determinado ion y otro, permiten comprender las reacciones fisicoquímicas que afectan a los cuerpos de agua en su camino desde la zona de recarga hacia los puntos de descarga y tienen directa relación con los materiales y fenómenos modificadores que cambian su composición a través de los cuales circula. Las relaciones más simples son las que vinculan diversos iones con otros que, por su carácter conservativo, se comportan como un trazador de circulación y permiten visualizar la variación en el sentido del flujo del ion considerado (Milán, 2015; Hem, 1985; Fagundo & González, 2005).

Estas relaciones son adimensionales y se calculan dividiendo los miliequivalentes por litro (meq/L) o partes por millón (ppm) de los iones a comparar. Van precedidas de la letra r, que significa relación de concentración (Tabla 4.2), por ejemplo:

$$\frac{rMg^{2+}}{rCa^{2+}} = \frac{\text{concentración en } \frac{meq}{L} \text{ o ppm del ion } Mg^{2+}}{\text{concentración en } \frac{meq}{L} \text{ o ppm del ion } Ca^{2+}}$$

Tabla 4.2 Principales relaciones hidrogeoquímicas y su interpretación (elaboración propia).

Relación	Información
$\frac{rNa}{rCl}$	<p>≥1.79 Agua superficial o subsuperficial (intercambio iónico muy activo).</p> <p>~1.00 Intercambio de agua por infiltración muy activa.</p> <p>0.87-1.00 Flujo e intercambio de iones muy lento, agua de los océanos recientes.</p> <p>0.70-0.87 Aguas connatas o intrusión marina.</p> <p>~0.65 Aguas fósiles con flujo extremadamente lento, puede existir contaminación por hidrocarburos.</p> <p><0.65 Aguas totalmente aisladas, relictos estancados, sin movimiento.</p>
$\frac{rMg}{rCa}$	<p>~5 Agua de mar.</p> <p>>2 Intrusión marina.</p> <p>0.2-1.8 Aguas continentales dulces.</p> <p>>1 Terrenos ricos en silicatos magnésicos como gabros o basaltos.</p> <p>~1 Aguas que circulan en terrenos dolomíticos o rocas serpentinitas.</p> <p><0.5 Aguas que circulan entre calizas.</p>
$\frac{rCl}{rHCO_3}$	<p>Esta relación es especialmente útil en la caracterización de intrusión marina.</p> <p>20 – 50 Agua del mar – acuíferos costeros.</p> <p>0.1 – 5.0 Aguas continentales.</p>
$\frac{rSO_4}{rCl}$	<p>40-500 Aguas continentales.</p> <p>~10 Aguas de mar o intrusión marina.</p> <p>~1 Agua aislada.</p>
$\frac{rCl - r(Na + K)}{rCl}$	<p>Llamado índice de cambio de bases (ICB) suele ser la mayoría de las veces negativa en aguas relacionadas con terrenos formados por rocas plutónicas o volcánicas, en especial en granitos. El agua del mar toma valores entre 1.2 – 1.4 y en salmueras que tengan rCl > 500 es siempre positivo.</p>
$\sqrt{rCa(rHCO_3)^2}$	<p>Denominado Kr, es proporcional al contenido de CO₂ disuelto de equilibrio. En ausencia de reducción de sulfatos, aporte de CO₂ o desprendimiento del mismo en acuíferos freáticos muy superficiales, Kr tiende a ser un valor constante.</p>

(Adaptación de Schulz & García, 2018).

4.12 Clasificación geoquímica de las aguas

La gran variedad de componentes y características fisicoquímicas del agua natural exige su clasificación en grupos para tener una información breve y sencilla sobre la composición química del agua de que se trate y de los aspectos de la misma. A menudo estas clasificaciones tienen aplicaciones prácticas inmediatas, aunque su finalidad es simplemente la de agrupar aguas que presentan características comunes. Por otra parte, algunas de las clasificaciones son relativas (ej. aguas duras o blandas) especialmente cuando se utilizan con un fin práctico (Porrás et al., 1985)

Las clasificaciones simples sólo dan una información global, y en general se establecen dando énfasis a las características que más interesa destacar y varían de un lugar a otro, según las necesidades y disponibilidades de agua. Entre ellas, las clasificaciones geoquímicas tienden a expresar de forma concisa la información que se obtiene con los diferentes tipos de representaciones gráficas (Ramírez, 2003). En esta sección se describen solo las más utilizadas o populares para los modelos hidrogeoquímicos:

Por los iones dominantes

Se nombra el agua por el anión o el catión que sobrepasa al 50% de sus sumas respectivas; si ninguno supera al 50%, se nombran los dos más abundantes. Si conviene, se puede añadir el nombre de algún ion menor de interés y que esté en concentración anormalmente alta (Custodio & Llamas, 2001).

Para simplificar la expresión a cada posible ordenación de aniones y cationes, se les da un número y una letra que sirven para denominar el agua. Los grupos que se forman son:

- | | |
|---------------------------|----------------------|
| 1. $rCl > rSO_4 > rHCO_3$ | a) $rNa > rMg > rCa$ |
| 2. $rCl > rHCO_3 > rSO_4$ | b) $rNa > rCa > rCa$ |
| 3. $rSO_4 > rCl > rHCO_3$ | c) $rMg > rNa > rCa$ |
| 4. $rSO_4 > rHCO_3 > rCl$ | d) $rMg > rCa > rNa$ |
| 5. $rHCO_3 > rCl > rSO_4$ | e) $rCa > rNa > rMg$ |
| 6. $rHCO_3 > rSO_4 > rCl$ | f) $rCa > rMg > rNa$ |

C-1. Conductividad a 25°C entre 0 y 250 $\mu S/cm$ (entre 0 y 215 a 18°C)

C-2. Conductividad a 25°C entre 250 y 750 $\mu S/cm$ (entre 215 y 650 a 18°C)

C-3. Conductividad a 25°C entre 750 y 2250 $\mu S/cm$ (entre 650 y 2000 a 18°C)

C-4. Conductividad a 25°C mayor que 2250 $\mu S/cm$ (mayor que 2000 a 18°C)

La simplicidad de estas clasificaciones no permite buenas deducciones en cuanto a relaciones entre aguas, pero se adapta bien a determinar zonas en planos de composición química.

Clasificación de Alekine.

Este método toma en cuenta los tres aniones más importantes: $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, Cl^- y SO_4^{2-} . A su vez cada clase se divide en tres grupos, según el catión que predomine (Ca^{2+} , Mg^{2+} o Na^+). De esta forma, las aguas se clasifican en (Fagundo & González, 2005):

Tipo:

- I. Aguas bicarbonatadas (predominio de HCO_3^-).
- II. Aguas sulfatadas (predominio del SO_4^{2-}).
- III. Aguas cloruradas (predominio del Cl^-).

Clases:

- a) Aguas cálcicas (predominio del Ca^{2+}).
- b) Aguas magnésicas (predominio del Mg^{2+}).
- c) Aguas sódicas (predominio del Na^+)

Grupos:

1. $r\text{HCO}_3^- > r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}$
2. $r\text{HCO}_3^- < r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+} < r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-}$
3. $r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-} < r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}$, es decir, $r\text{Cl}^- > r\text{Na}^+$
4. $r\text{HCO}_3^- = 0$. Este grupo no existe en el tipo I.

Clasificación de Shchoukarev.

Emplea como índice de clasificación los iones que se encuentran en un porcentaje superior a 25% del total de miliequivalentes de aniones o de cationes (Fagundo & González, 2005):

Con relación a los aniones:

- a) Aguas bicarbonatadas.
- b) Aguas sulfatadas.
- c) Aguas cloruradas.
- d) Aguas bicarbonatadas sulfatadas.
- e) Aguas bicarbonatadas cloruradas.
- f) Aguas sulfato-cloruradas.
- g) Aguas sulfatocloradas bicarbonatadas.

Con relación a los cationes:

- a) Aguas cálcicas.
- b) Aguas magnésicas.
- c) Aguas sódicas.
- d) Aguas calcicomagnesicas.
- e) Aguas calcicosódicas.
- f) Aguas magnesicosódicas.
- g) Aguas cálcico-magnésico-sódicas.

Clasificación de Palmer.

Este método se fundamenta en que las características de las aguas naturales dependen de la salinidad. Considera que las sales de ácidos fuerte originan salinidad, mientras que las de los ácidos débiles dan alcalinidad, de acuerdo con este método las aguas se caracterizan por las propiedades siguientes (Fagundo & González, 2005):

- S₁: Salinidad primaria (por álcali).
- S₂: Salinidad secundaria (dureza permanente).
- S₃: Salinidad terciaria (acidez).
- A₁: Alcalinidad primaria (alcalinidad permanente).
- A₂: Alcalinidad secundaria (alcalinidad temporal).

Clasificación de Schoeller.

Este método toma en consideración el contenido (en meq/L) de los compuestos disueltos, dando el orden de importancia siguiente: cloruros > sulfatos > bicarbonatos más carbonatos > índice de intercambio de base (IIB) > relaciones entre aniones y cationes (Fagundo & González, 2005).

Mediante este método se establecen los tipos de aguas siguientes :

1. Con relación al cloruro (rCl⁻):

- a) Aguas hipercloruradas (> 700 hasta saturación).
- b) Aguas clorohalásicas (420-700).
- c) Aguas cloruradas fuerte (140-420).
- d) Aguas cloruradas medias (40-140).
- e) Aguas oligocloruradas (15-40).
- f) Aguas cloruradas normales (< 10).

2. Sobre la base de los sulfatos (rSO₄²⁻):

- a) Aguas hipersulfatadas (> 58).
- b) Aguas sulfatadas (24-58).
- c) Aguas oligosulfatadas (6-24).
- d) Aguas sulfatadas normales (< 6).

3. Con relación a la concentración de carbonatos (rHCO₃⁻ + rCO₃²⁻):

- a) Aguas hipercarbonatadas (>7).
- b) Aguas carbonatadas normales (2-7).
- c) Aguas hipocarbonatadas (<2).

4.13 Interpretación gráfica hidrogeoquímica

La recopilación y presentación de los datos de composición y características químicas referentes del estudio del agua subterránea suelen realizarse mediante gráficos, los cuales permiten obtener una visualización de forma simple y completa de los datos y procesos del agua subterránea, haciendo más digerible a su interpretación (Bustamante, 2017). Estos diagramas pueden poner en relieve variaciones temporales, espaciales o bien, resaltar relaciones entre los iones de una misma muestra. Tienen por objeto resaltar la composición iónica de sus variantes (Custodio & Llamas, 2001). A continuación, se describen los gráficos más comunes y sus características principales:

Diagrama de Collins

Los diagramas de barras o de columna se han empleado ampliamente por su sencillez. La composición química se puede expresar en mg/L, meq/L o %meq/L. La forma más común consiste en presentar en la columna de la derecha los porcentajes de los miliequivalentes de aniones en el orden Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- de arriba hacia abajo y en la columna de la izquierda, Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} (Figura 4.4). La ventaja del método está en el orden de la disposición y en el uso de ciertas combinaciones de colores (Fagundo & González, 2005).

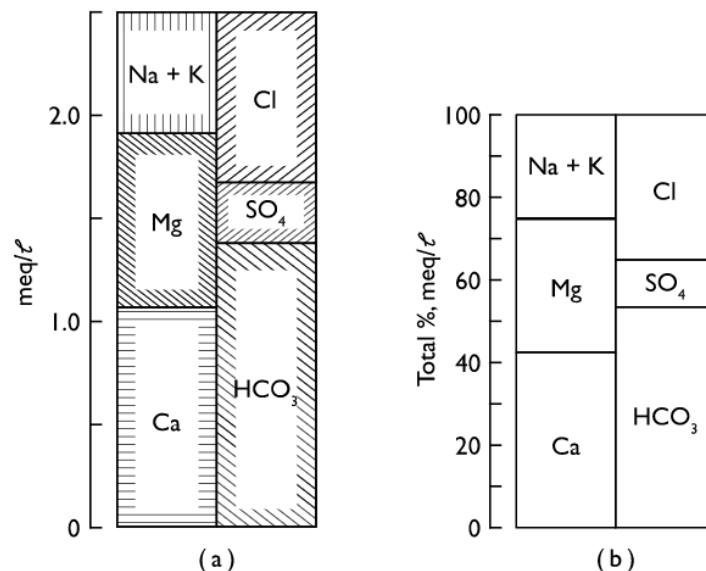


Figura 4.4 Diagrama de Collins para una muestra de agua expresado en: a) miliequivalentes por litro y b) porcentaje total de miliequivalentes por litro. (Freeze & Cherry, 1979).

Dado que el valor de concentración se expresa en miliequivalentes por litro (meq/l), la altura de ambas columnas es teóricamente igual, aunque en la práctica pueden hallarse ligeras diferencias debido a errores analíticos, o por no representar algún ion que se encuentre en concentraciones más altas que lo normal (Milán, 2015).

Diagrama de pastel

El diagrama circular expresa la composición mediante un círculo, cuyos ángulos son proporcionales a las concentraciones y sus radios o diámetros al total de sólidos disueltos (Figura 4.5). Si se hace con los iones expresados en meq/l, la mitad del círculo es para los cationes y la otra mitad para los aniones. Es posible hacer diagramas circulares para aniones solos o para cationes solos (Custodio & Llamas, 2001).

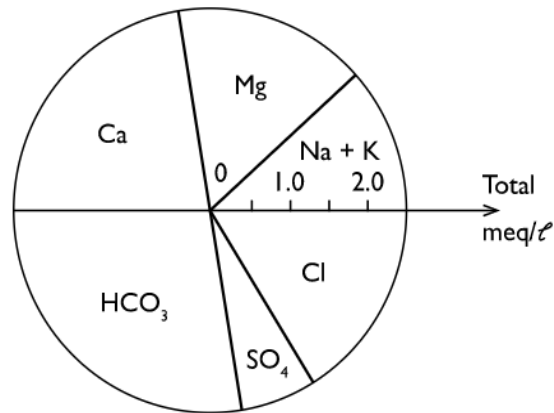


Figura 4.5 Representación de datos químicos en diagrama de pastel. (Freeze & Cherry, 1979).

Diagrama radial

Este diagrama consta de un determinado número de semirrectas concurrentes uniformemente espaciadas dispuestas alrededor de un punto central o eje donde se colocan valores proporcionales a los meq/L o a los % de los meq/L de cada macrocomponente o ion (Figura 4.6), finalmente se unen los extremos formando un polígono. Son poco usados (Escalante, 2008; Milán, 2015).

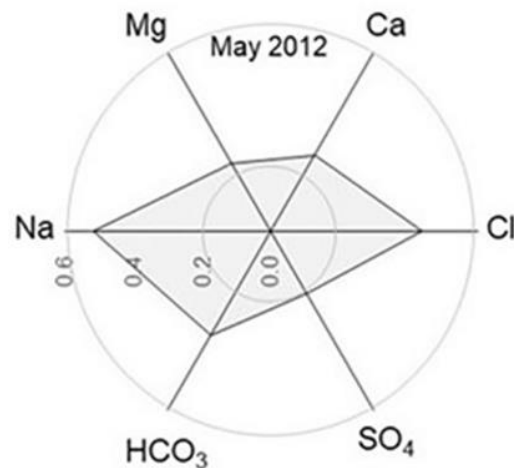


Figura 4.6 Diagrama radial de una muestra de agua. (Margarida & Gonçalves 2019).

Diagrama de Stiff

Es un diagrama de polígono que se forma al trazar 3 o más líneas paralelas equidistantes (dependiendo los componentes a considerar), las cuales son cortadas a la mitad por una línea perpendicular (Figura 4.7). Sobre cada recta se toma un segmento proporcional a los meq/L del ion correspondiente y se unen los extremos dando un polígono representativo. Por el lado izquierdo se representarán a los cationes, mientras que por el lado derecho se representarán los aniones, cada uno en miliequivalentes, de acuerdo a una escala lineal establecida, de arriba abajo se disponen Na + K, Ca, Mg, Fe; Cl, HCO₃, SO₄, CO₃. (Milán, 2015).

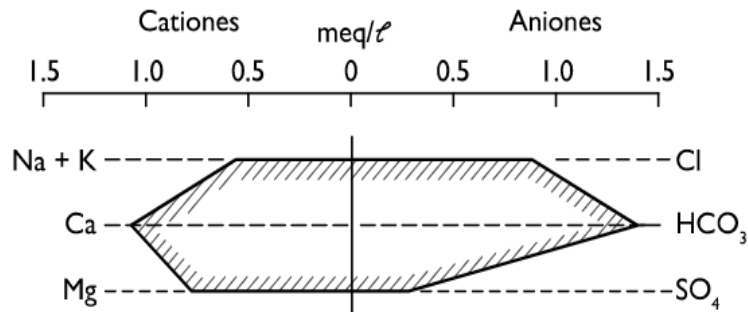


Figura 4.7 Diagrama de Stiff para una muestra de agua.
(Freeze & Cherry, 1979).

Dos características que sobresalen de este tipo de diagramas es que por un lado permite visualizar claramente tipos de agua, cada una con una configuración particular y en forma simultánea permite dar idea del grado de mineralización (Custodio & Llamas, 2001).

Diagrama de Schoeller

En los diagramas de Schoeller se disponen varias semirrectas verticales paralelas igualmente espaciadas. A cada semirrecta se le asocia un anión o un catión y se representa a partir de un origen segmentos proporcionales utilizando una escala logarítmica que representa la concentración en miliequivalentes por litro (meq/L), ppm o en % (Escalante, 2008).

Los diferentes puntos obtenidos se unen mediante una secuencia de líneas (Figura 4.8). Si bien la escala logarítmica no es apropiada para observar pequeñas diferencias en la concentración de cada ion entre distintas muestras de agua, sí es útil para representar en un mismo diagrama aguas de baja y de alta salinidad, y observar la relación entre iones asociada con la inclinación de las líneas (Freeze & Cherry, 1979).

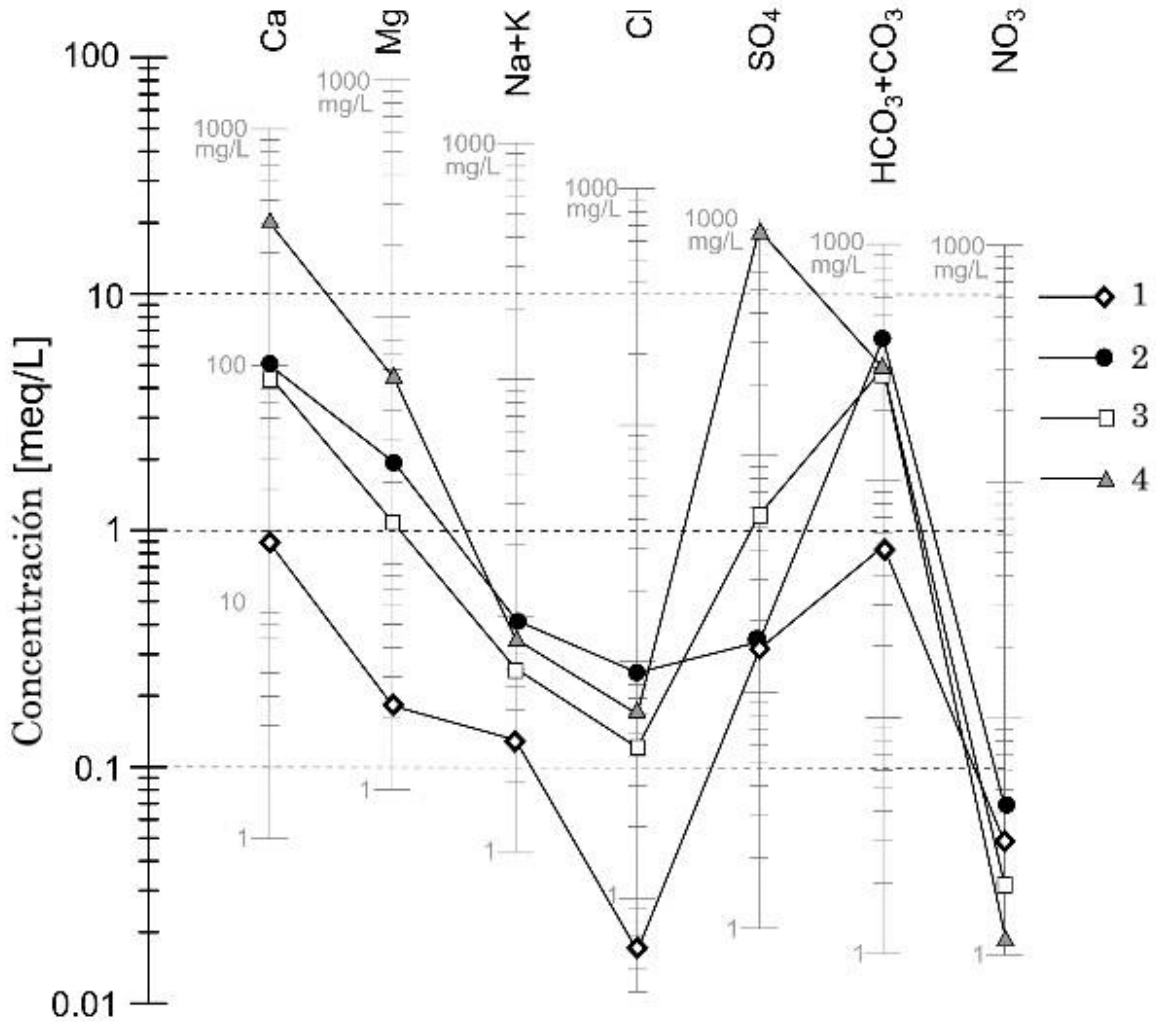


Figura 4.8 Diagrama de Schoeller para 4 muestras de agua distintas. (Milán, 2015).

Diagrama de Piper

El diagrama de Piper es de tipo triangular, se compone por dos triángulos donde se representan los porcentajes de las concentraciones en miliequivalentes (meq/l) de cationes y aniones respectivamente (Figura 4.9). Los porcentajes se proyectan a un área común en forma de rombo, en la cual se deducen tipos de agua, solución o precipitación de componentes, mezclas de agua y procesos de intercambio iónico; con este mismo diagrama es posible diferenciar tipos de agua de acuerdo a la cantidad relativa entre alcalinotérreos (Ca^{2+} y Mg^{2+}) y alcalinos (Na^+ y K^+), así como entre ácidos débiles (HCO_3^- y CO_3^{2-}) y ácidos fuertes (SO_4^{2-} y Cl^-) (Fagundo & González, 2005).

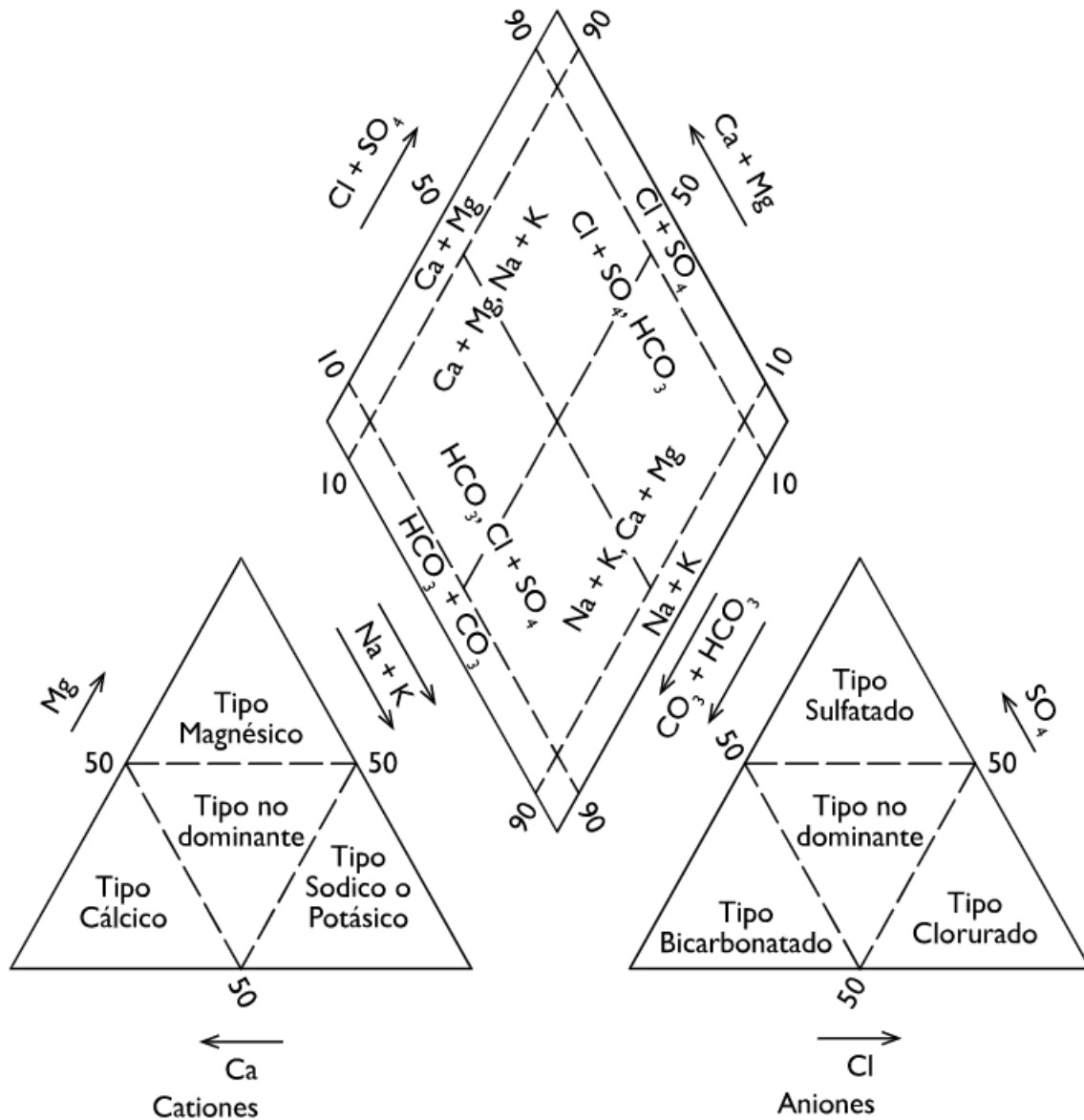


Figura 4.9 Representación gráfica y estructuración del diagrama de Piper. (Freeze & Cherry, 1979).

Diagrama de Durov

El diagrama de Durov es alternativo al diagrama de Piper (expresión de las propiedades y relaciones de grupos de muestras numerosos), y también está basado en el porcentaje de los iones mayoritarios expresado en miliequivalentes. Los cationes y aniones se grafican en dos triángulos separados, la diferencia radica en que el total de cationes y aniones se consideran juntos como el 100% y el área común en el dónde se representan las composiciones en porcentajes de los iones mayores es un cuadro (Figura 4.10) (Escalante, 2008).

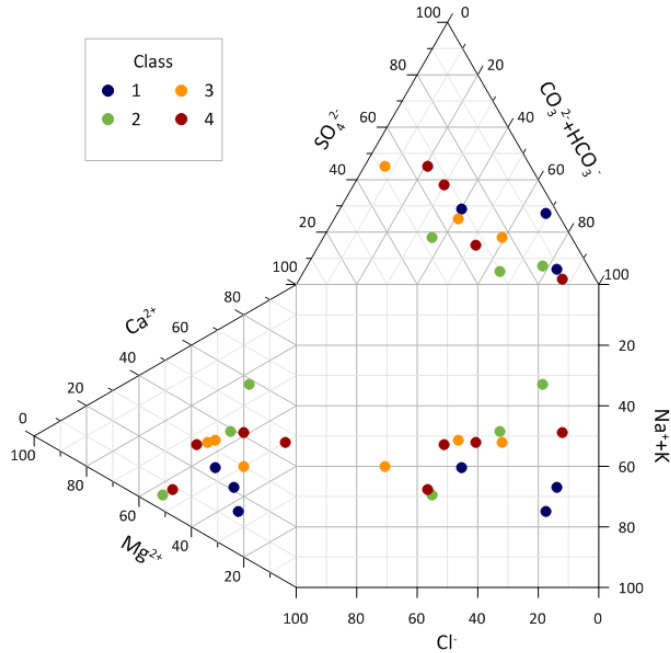


Figura 4.10 Estructuración y representación de datos en el diagrama de Durov. (Freeze & Cherry, 1979).

Diagrama de Langelier y Ludwig (L-L)

Se trata de un diagrama cuadrado en el que no se confrontan iones, sino porcentajes de relaciones iónicas (meq/L) para los aniones y cationes (total 50% en cada caso) para varias muestras a la vez (Figura 4.11). Son una variación de los diagramas de Scatter. Su ámbito de aplicación es parecido al de Piper y Durov. Las relaciones iónicas de elección son seleccionadas de acuerdo al fin propuesto. (Escalante, 2008).

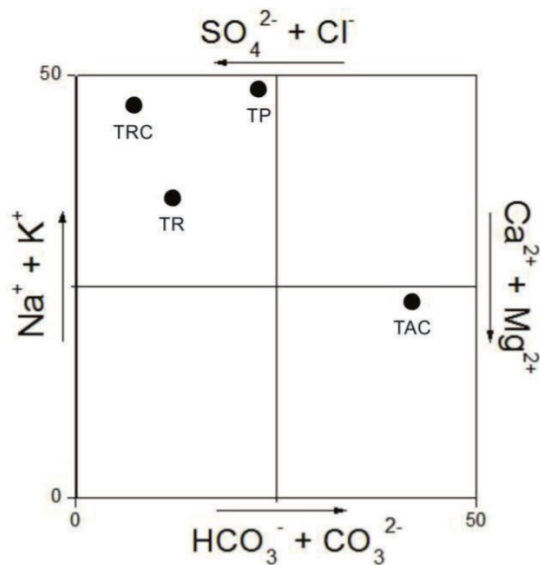


Figura 4.11 Diagrama de Langelier y Ludwig para 4 muestras de agua distintas. (Peralta et al., 2015).

El diagrama se construye a partir de las concentraciones de los componentes mayores en miliequivalentes por litro (meq/l) y para cada eje se utilizan las siguientes formulas:

- $HCO_3 = (HCO_3 / \Sigma_{aniones}) \times 50$ para el eje x
- $Na+K = (Na+K / \Sigma_{cationes}) \times 50$ para el eje y

Las tierras alcalinas (Ca+Mg) y los ácidos fuertes (SO₄+Cl) son complementarios de las fórmulas anteriores respectivamente (Boschetti, 2011).

Diagrama de Gibbs

El diagrama de Gibbs se usa ampliamente para establecer la relación entre la composición del agua y las características litológicas del acuífero. En el diagrama de Gibbs se muestran tres campos distintos; el dominio de la precipitación, el dominio de la evaporación y el dominio de la interacción roca-agua (Gibbs, 1970). Este diagrama grafica la concentración de los sólidos disueltos y la relación de Na/(Na+Ca), para cationes y para aniones Cl/(Cl+HCO₃) (Figura 4.12). Es posible identificar tres procesos ocurrentes en la dinámica del agua subterránea mediante su química, siendo: el proceso de precipitación meteórica (lluvia y su rápida infiltración), proceso de intemperismo (interacción agua-roca), y el proceso de evaporación – cristalización (tomando como factor la temperatura) (Bustamante, 2017).

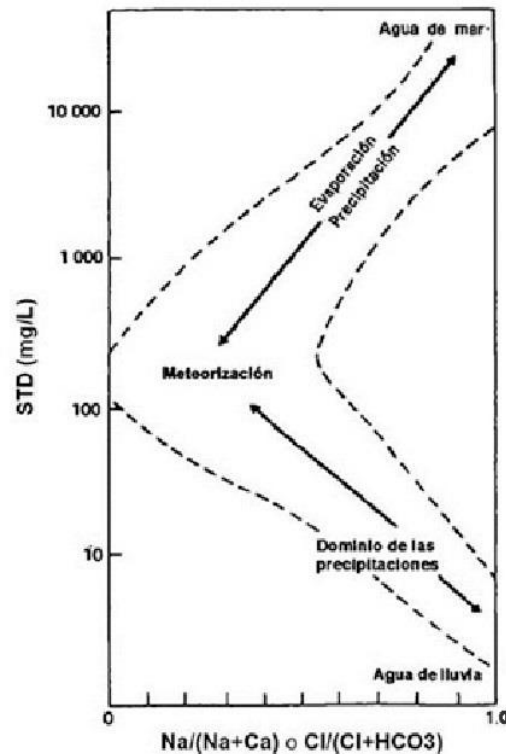


Figura 4.12 Representación gráfica e interpretación del Diagrama de Gibbs. (Grosman et al., 2019).

Capítulo 5 - Modelación hidrogeoquímica

5.1 Introducción

La estimación hidrogeoquímica consiste en interpolar o extrapolar las propiedades de los cuerpos de agua y los parámetros de composición en coordenadas de espacio y tiempo. Se utiliza activamente en estudios de procesos geológicos e hidrogeológicos, formación de depósitos minerales y para resolver una amplia gama de problemas ecológicos (Tikhomirov, 2016, Crawford, 1999).

5.2 Métodos de estimación

Los métodos de estimación se utilizan para resolver los problemas de un sistema establecido en condiciones específicas y dentro de los límites de un área delimitada. Estos métodos dependen en primer lugar del contenido de un problema a resolver; las condiciones en las que se resuelve el problema planteado y el grado de conocimiento de los procesos: (Bethke, 2008; Merkel & Nordstrom, 2008):

- **Contenido:** Cuando el problema son las propiedades y la composición de cuerpos de agua, así como la forma de existencia y distribución de los componentes individuales, el problema se considera de estimación directa. Cuando se basa en el cambio de las propiedades del agua y se determina la composición del proceso que lo provoca, el problema se considera de estimación inversa.
- **Condiciones:** Las condiciones se describen por el tipo, tamaño, configuración, estructura y propiedades de un objeto hidrogeoquímico dentro de cuyos límites se resuelve el problema de estimación establecido.
- **Conocimiento:** El grado de conocimiento de los objetos en la estimación y de los procesos en él determina la confiabilidad de sus resultados. Cuanto más detallado sea el estudio de las condiciones del sitio y de otro tipo dentro de los límites del objeto, más específico y preciso será el modelo espacio-temporal (Bethke, 2008).

Dependiendo del conocimiento de los factores que afectan las propiedades y la composición de los cuerpos de agua, se distinguen tres métodos principales: experto, estadístico y modelado (Zhu & Anderson, 2002; Pulido, 2021):

- El método experto se utiliza con un conocimiento mínimo del objeto de pronóstico y los procesos hidroquímicos en él. Se basa por regla general en el método de la analogía, es decir, la comparación del objeto de pronóstico con otro mejor estudiado. La confiabilidad del método depende de la experiencia de los profesionales que desempeñan el papel de expertos.
- El método estadístico de estimación es beneficioso con la disponibilidad de datos de observación del régimen en el tiempo y la ausencia de información sobre asociaciones de causa y efecto entre los datos iniciales y finales. Para esto son

necesarios resultados de pruebas hidrogeoquímicas suficientemente densas y observaciones de régimen utilizadas para la construcción de un modelo estadístico empírico de asociaciones formales.

- El método del modelado como estimación es aceptable sólo con un conocimiento suficiente de las asociaciones de causa y efecto entre los datos iniciales y finales. Este método se basa en la correlación de las propiedades y composición del agua frente a factores externos (Chen, 1995).

5.3 Método del modelo como estimación.

La base del modelo de estimación hidrogeoquímico es un modelo matemático, todos sus parámetros están representados por valores numéricos y las correlaciones entre ellos se expresan en operaciones algebraicas en fórmulas. Los modelos hidrogeoquímicos son asociaciones entre parámetros de estado del agua en condiciones geológicas específicas. La estimación incluye cinco etapas principales (Crawford, 1999; Zhu & Anderson, 2002):

- 1) Identificación de problemas.
- 2) Construcción del modelo matemático necesario para su resolución.
- 3) Selección de software de programa apropiado.
- 4) Experimento de computación.
- 5) Interpretación de los resultados del modelo.

Identificación del problema

El problema debe incluir el tiempo, el lugar o las condiciones para las que se realiza el modelo y aquellos parámetros que son necesarios para determinar al final del experimento de cálculo. Estos resultados se tratan como variables dependientes del modelo o variables de salida. Su contenido determina la dirección del modelado y estos pueden ser directos o inversos (Tikhomirov, 2016):

- La modelación directa está destinada a la predicción de cambios en el agua subterránea, las propiedades y composición del medio huésped como resultado de cambios en el medio ambiente. Estiman cambios en las propiedades del agua y el contenido de sus componentes individuales como resultado de la disolución o formación de minerales específicos, evaporación, mezcla, aumento o caída de temperatura, etc.
- La modelación inversa está destinada a estudiar los procesos que ocurren en el medio hidroquímico, de cambios en las propiedades y composición de cuerpos de agua. Estiman procesos hidrogeoquímicos basados en cambios observados en la composición del agua. Tales procesos pueden ser evaporación, mezcla de aguas de diferente composición, disolución o precipitación de minerales, intercambio iónico, formación de complejos superficiales y sus combinaciones (Logan, 2001).

Construcción de los modelos matemáticos

El modelado comienza con la definición de la estructura del modelo, es decir, con el análisis de la naturaleza de los procesos químicos y su correlación con la hidrogeodinámica y el entorno geológico. Esto permite la subdivisión de un modelo en partes de composición (submodelos). Cada uno de ellos incluye su propia serie de parámetros necesarios y esquemas de sus interrelaciones (Merkel & Nordstrom, 2008; Pulido, 2021).

- I. Físicoquímico: que caracteriza los procesos de migración de componentes individuales en el volumen de agua subterránea móvil y su transferencia de masa con otros medios.
- II. Hidrogeodinámico: que determina el volumen y el flujo de agua subterránea dentro de los límites del submodelo geológico, es decir, el transporte de masa.
- III. Geológico: que caracteriza la estructura geológica del área de modelado y la posición mutua de la superficie del suelo, las rocas anfitrionas y el agua superficial.

El contenido y la interrelación de los submodelos determinan la estructura del modelo hidrogeoquímico en su conjunto (Tikhomirov, 2016).

Tipos de modelos hidrogeoquímicos

Las principales características que determinan el contenido de los modelos son la apertura de su sistema y el papel relativo de la transferencia de masa y el transporte de masa (Zhu & Anderson, 2002). La transferencia de masa se entiende como el intercambio de masa de agua con roca, gases u otros líquidos. El transporte de masa significa cualquier migración de componentes junto con la solución como resultado del flujo (Merkel & Nordstrom, 2008):

- A los modelos cerrados se pueden atribuir aquellos en los que el agua es inmóvil y está presente solo transferencia de masa. En ellos, el submodelo hidrogeodinámico no se tiene en cuenta y, en el proceso del experimento de cálculo, las condiciones geológicas en realidad no cambian (Crawford, 1999).
- A los modelos abiertos se le atribuyen aquellos que incluyen el submodelo hidrogeodinámico, es decir, aceptan transporte masivo y cambio de ambiente (Logan, 2001).

Los datos de entrada

Cualquier modelo matemático comienza con la entrada de los datos necesarios para resolver el problema establecido. Estos datos se denominan variables independientes o variables de entrada. Su conjunto y naturaleza dependen de la estructura y del tipo de modelos hidrogeoquímicos y también de los procesos que describen (Bethke, 2008).

- Los modelos cerrados de equilibrio homogéneo son los más simples y básicos. Incluyen procesos de intercambio de iónico y formación de complejos, incluida la hidratación y la hidrólisis.
- Los modelos abiertos de equilibrio heterogéneo requieren datos de entrada adicionales de las rocas anfitrionas y las propiedades de sus minerales, que no cambian en el proceso del experimento y pertenecen al submodelo geológico.

El submodelo geológico incluye parámetros adicionales, que no cambian con el tiempo y caracterizan la estructura, propiedades y composición del medio geológico, como lo son (Logan, 2001; Chen, 1995):

1. Delimitación del sistema a modelar, que determinan sus límites, configuración, área o volumen.
2. Datos topográficos, que caracterizan la topografía de la superficie.
3. Hidrografía con la posición y naturaleza de las divisiones de aguas superficiales y sistemas de riego.
4. Datos sobre el uso de la tierra, incluida la posición de los campos agrícolas, edificaciones, transporte, vertederos, depósitos de chatarra y otros posibles focos de contaminación tecnogénica.
5. Datos geológicos, que definen la estratificación y posición de depósitos o rocas de diversa composición, fallas o zonas de fallas;
6. Distribución de temperatura y presión dentro de los límites del área de modelo.

El submodelo hidrogeodinámico requiere datos iniciales adicionales que caractericen la estructura y propiedades de las corrientes de flujo, a saber (Pulido, 2021):

7. Posición y naturaleza de las áreas de recarga y descarga de agua subterránea, de áreas de riego, pozos de inyección o toma de agua.
8. Régimen de riego, extracción o inyección de agua, etc.
9. Condiciones iniciales, de borde o frontera y de contorno interno (altura hidrostática, su gradiente, descarga específica, velocidad de filtración, infiltración, evaporación y transpiración).
10. Capacidad y propiedades de la permeabilidad de la roca (porosidad, fracturamiento, permeabilidad, coeficiente de dispersión hidrodinámica, etc.)

Los parámetros del submodelo hidrogeodinámico, a diferencia del geológico, pueden cambiar en el tiempo del experimento de cálculo.

Selección del software del programa

Actualmente existen numerosos programas de modelación hidrogeoquímica, se diferencian en el método de entrada y salida de datos, el lenguaje de programación, la naturaleza de las ecuaciones resueltas, la logística del proceso de cálculo, el contenido

de las bases de datos, etc. Estos programas muestran resultados y proporcionan un concepto visual directo de los procesos (Tabla 5.1) (Tikhomirov, 2016; Bethke, 2008):

Tabla 5.1 Comparación de las características de los programas para el desarrollo de modelación hidrogeoquímica.

Programa			AquaChem	CHESS	ECOSAT	EQ3/6	Geochemist Workbench	MINEQL+ (v4.0)	NETPATH	PHREEQC	SteadyQL	WATEQ4F	
Sistema operativo			WinNT	WinNT	DOS	DOS/Unix	WinNT	WinNT	DOS/Unix	WinNT	DOS	DOS/Unix	
Gratis (G) o comercial (C)			C	C	C	C	C	G	G	G	C	C	
Gráficos, interface (T= interface de texto)			+		+		+	+	T			T	
Base de datos			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Modelos cerrados (sin transporte de masa)	Homogeneos	Tipo de reacción	Redox	+	+	+	+	+	+	+		+	
			Formación complejos	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
		Determinación de actividad	Debye-Huckel	+	+		+	+		+	+	+	+
			Davies	+	+		+	+		+	+		+
			B-point		+		+	+			+		
			Pitzer				+						
	Heterogeneos	Sorción	Intercambio iónico	+		+		+			+		
			Adsorción		+	+							
		Formación complejos	+	+	+		+			+			
		Disolución - formación mineral	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
	Con transporte de masa	Sin cinética	Mecanismos reacción	+	0	+	+	+	+	+	+		+
			Balance de masa	+			+	+			+		
Con cinética		Cinetica de transf.		+	+	+	+	+		+			
		Cinética Monod											
Modelos abiertos (con transporte de masa)	Sin cinética	Advección			+			+		+			
		Dispersión							+	+			
	Con cinética	Con equilibrio local	+		+				+		+		
		Sin equilibrio local											

(Tikhomirov, 2016).

5.4 PHREEQC versión 3

PHREEQC es un programa de computadora escrito en los lenguajes de programación C y C++ que está diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos geoquímicos acuosos. El programa se basa en la química de equilibrio de soluciones acuosas que interactúan con minerales, gases, soluciones sólidas, intercambiadores y superficies de sorción, lo que explica el acrónimo original en inglés: pH-REdox-EQuilibrium (pH-redox-equilibrio, en español) (Parkhurst y Appelo, 2013).

PHREEQC tiene capacidades para:

- 1) Cálculos de índice de saturación y especiación.
- 2) Cálculos de transporte de reacción por lotes y unidimensional (1D) con reacciones reversibles e irreversibles, que incluyen equilibrios acuosos, minerales, gaseosos, de solución sólida, de complejación superficial e intercambio iónico, con transferencias molares específicas de reactivos, reacciones cinéticamente controladas y mezcla de soluciones con cambios de presión o temperatura.
- 3) Modelado inverso, que encuentra conjuntos de transferencias de moles de minerales y gas que dan cuenta de las diferencias en la composición entre las aguas dentro de los límites de incertidumbre de composición especificados.

PHREEQC versión 3 incluye características basadas en la experiencia adquirida al simular los resultados de experimentos de laboratorio e investigaciones de campo de sus versiones anteriores. Además, el código se ha generalizado en un objeto informático (lphreeqc) para facilitar su uso por otros programas de software que necesitan calcular reacciones químicas o la distribución de sustancias químicas en varias fases (Parkhurst y Appelo, 2013).

5.5 Modelación inversa en PHREEQC

PHREEQC permite definir límites de incertidumbre para todos los datos analíticos, de modo que los modelos inversos están restringidos para satisfacer el equilibrio molar para cada elemento y estado de valencia, así como el equilibrio de carga para cada solución, mientras que los ajustes a los datos analíticos están restringidos para estar dentro de los límites especificados de incertidumbre (Chen, 1995).

La entrada a PHREEQC es un formato completamente libre y se basa en el simbolismo químico. Las ecuaciones equilibradas, escritas en símbolos químicos, se utilizan para definir especies acuosas, especies de intercambio, especies de complejación superficial, soluciones sólidas y fases puras, lo que elimina todo uso de números índice para identificar elementos o especies. El lenguaje de programación C permite la asignación dinámica de la memoria de la computadora, por lo que no hay limitaciones en el tamaño

de la matriz, la longitud de las cadenas o el número de entidades que se pueden definir para el programa. (Charlton y Parkhurst, 2002; Charlton y Parkhurst, 2011).

Componentes e introducción de datos durante la modelación inversa

1. Interfaz gráfica del usuario

Es un programa informático que utiliza un conjunto de imágenes y objetos gráficos para representar la información y acciones disponibles en la interfaz. Su principal uso consiste en proporcionar un entorno visual sencillo para permitir la comunicación con el sistema operativo del computador (Martinez, 2011; Charlton y Parkhurst, 2002). Para el desarrollo de este trabajo se utilizó el editor de uso general Notepad++®, el cual se ha adaptado para escribir, editar y ejecutar archivos de entrada PHREEQC, incluidos gráficos.

2. Entrada de datos

De manera simplificada, los datos de las muestras que conforman los modelos hidrogeoquímicos inversos se organizan por grupos (parejas para este trabajo) y sus parámetros fisicoquímicos se describen en la interfaz de acuerdo a las unidades de preferencia (para este caso mg/L) como se muestra en la Figura 5.1:

```
1 TITLE Modelación hidrogeoquímica Montebello-Tziscaco
2 PRINT; -reset false; inverse true
3 SOLUTION 1
4     pH 8.63
5     temp 22.72
6     units mg/L
7     Na 2.0500
8     Amm 0.0486 as NH4
9     K 0.7110
10    Ca 24.645
11    Mg 14.5119
12    Alkalinity 148.3920 as HCO3
13    Cl 0.01
14    N(+5) 0.01
15    S(6) 0.4008
```

Figura 5.1 Interfaz gráfica con los parámetros fisicoquímicos de la solución 1 en PHREEQC (elaboración propia).

Definición de variables

Luego de especificar y describir las muestras, el siguiente paso es la definición de variables y condiciones del escenario para la determinación de solución.

La primer especificación que debe hacerse es la dirección de flujo de acuerdo al número de muestras que se hayan descrito durante la introducción de datos (comando “solutions”), la segunda especificación es la incertidumbre de los cálculos en la solución,

para la cual se recomienda un valor menor al 5% para este tipo de modelación (comando “uncertainty”), como tercera especificación se pueden definir los minerales que se encuentran presentes en el agua de forma disuelta o precipitada (esto es opcional y se refiere al comando “phases”) y como cuarta especificación se pueden definir las especies o componentes a balancear durante la determinación de solución (esto también es opcional y se refiere al comando “balances”). Todos estos pasos se ordenan e identifican mediante comandos como se muestra en la Figura 5.2:

```

Solucion T-M.phr Solucion T-M.phr.out Solucion T-C.phr Solucion T-C.phr.out
30 INVERSE_MODELING 1
31     -solutions 2 1
32     -uncertainty 0.035
33     -range
34     -phases
35         Amm(g)           #NH4+
36         Anhydrite        #CaSO4
37         Aragonite        #CaCO3
38         Calcite          #CaCO3
39         Dolomite         #CaMg(CO3)2
40         Gypsum           #CaSO4·2H2O
41         Halite           #NaCl
42         Sylvite          #KCl
43     -balances
44         pH
45         Amm
46         Na
47         K
48         Ca
49         Mg
50         Alkalinity
51         Cl
52         S(6)
53 END

```

Figura 5.2 Especificación del problema en la interfaz gráfica mediante comandos (elaboración propia).

Comando	Dato entrada
Solutions	Lista de soluciones que participan en la modelación inversa. En caso de haber más de dos, la última se considera una mezcla de las primeras. Las proporciones de mezcla de las soluciones iniciales se calculan en el proceso.
Uncertainty	Indica la lista de límites de incertidumbre que se usan de manera general para cada solución. Se puede indicar una para cada solución o una para todas las soluciones. Se indica con un decimal menor a la unidad, por ejemplo, un límite de incertidumbre de 0.02 para una solución nos indica que cada elemento en esa solución puede variar en más o menos 2%.
Phases	Se enlistan las fases gases/minerales que serán usadas en la modelación. A cada fase además se le puede especificar alguna de las siguientes: <ul style="list-style-type: none"> • <i>Force</i>: se establece cuando se tiene un estimado de la transferencia de masa de la fase, este estimado se establece en la opción <i>-range</i>. • <i>Dis</i>: Se restringe la fase a que se disuelva o ingrese al sistema. • <i>Pre</i>: Se restringe la fase a que precipite o salga del sistema.
Balances	Se utiliza para determinar los balances de masa de los elementos que no se encuentran en alguna fase pero que sí se encuentran como dato de entrada en las soluciones. También se puede usar en caso de que para algún parámetro particular se tenga que cambiar su límite de incertidumbre.

Figura 5.3 Principales comandos usados para modelación inversa en PHREEQC (Castro et al., 2015)

5.7 Metodología

A manera de resumen la metodología de este trabajo se describe en la Figura 5.3, en donde cada salto de nivel entre renglones (fuente negra) indica un paso de la metodología.

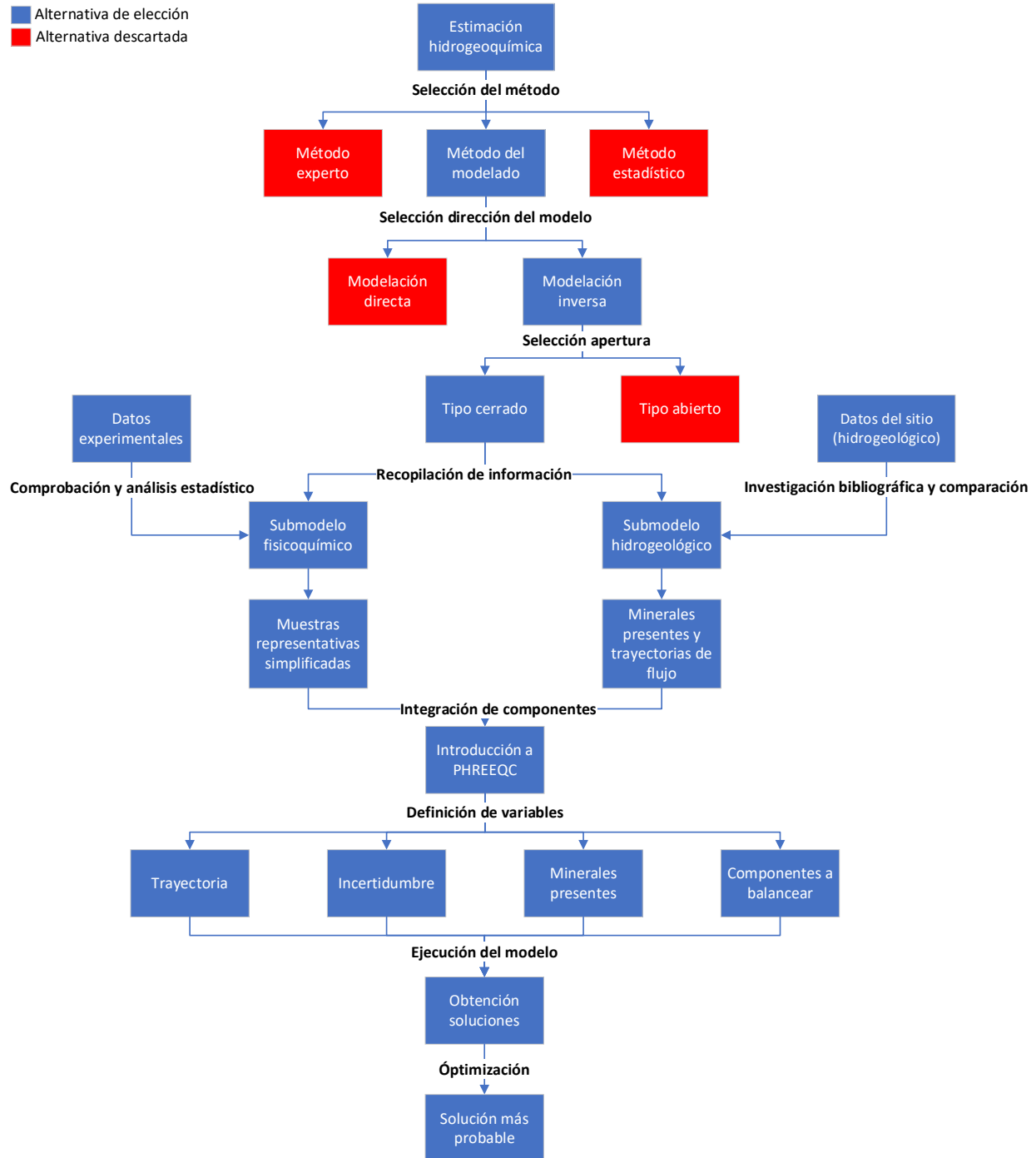


Figura 5.4 Diagrama de flujo sobre la metodología del trabajo (elaboración propia)

Capítulo 6 - Sitio de estudio

6.1 Descripción geográfica

Localizado en la región sur-sureste del estado de Chiapas, en la frontera con Guatemala, el Parque Nacional Lagunas de Montebello, abarca una superficie de 6,425-49-27 hectáreas-áreas-centiáreas y comprende parte de los municipios La Independencia y La Trinitaria (Figura 6.1), (DOF, 16 de diciembre de 1959); este último abarca 95% de la superficie del Área Natural Protegida (Segrado & Moo, 2016).

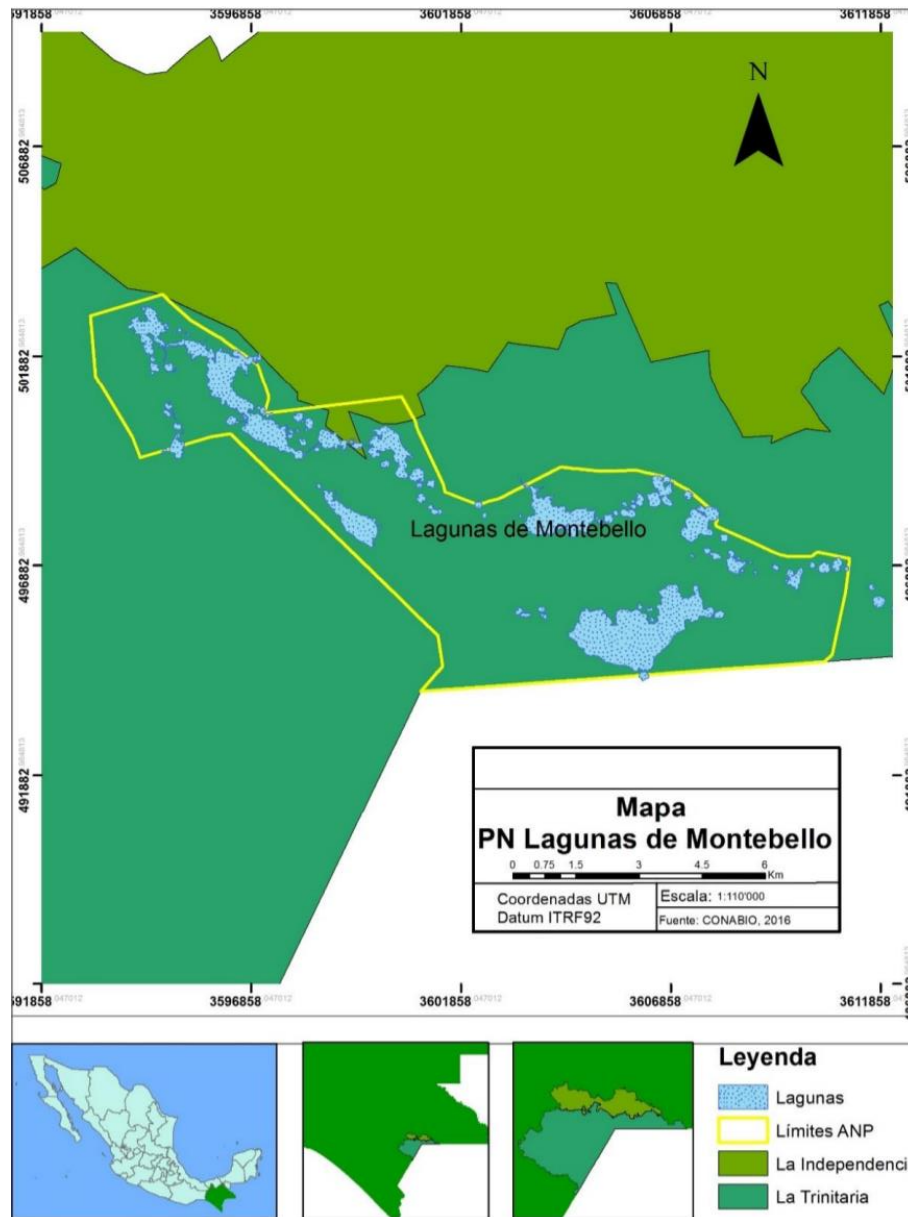


Figura 6.1 Mapa correspondiente a la subcuenca Lagunas de Montebello. (CONABIO, 2016).

Su ubicación geográfica le confiere especial importancia ya que se encuentra en la zona que comunica la región fisiográfica de la Altiplanicie de Chiapas y la Planicie Costera del Golfo, lo que corresponde al macizo central y las llanuras y declives del norte del macizo central de las regiones florísticas de Miranda (1952). Lagunas de Montebello forma parte de sistemas ecológicos, culturales y económicos más amplios. Entre sus valores ecológicos están sus funciones como vaso de captación de agua, regulador climático regional y corredor biológico (Segrado & Moo, 2016). Está constituido por alrededor de 60 lagos tanto perennes como intermitentes todos aparentemente conectados (Palomino, 2017). Comprende parte de los municipios La Independencia y La Trinitaria localizándose entre los paralelos 16° 5' y 16° 10' de latitud norte y los meridianos 91° 38' y 91° 47' de longitud oeste (Figura 6.2).

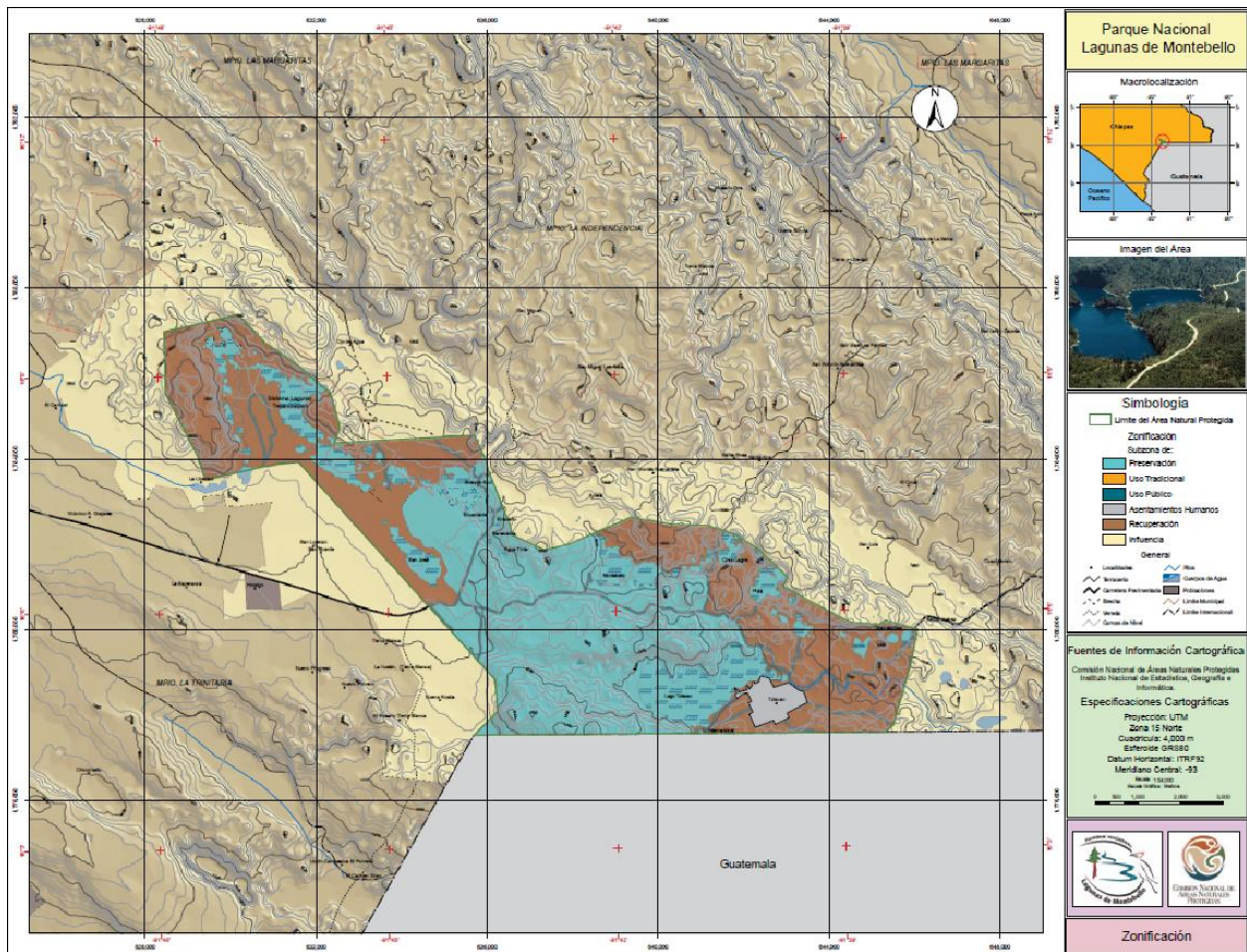


Figura 6.2 Mapa correspondiente a la zonificación del PNLM. (CONANP, 2007).

6.2 Relevancia de la zona de estudio

La comunidad de Tzisco es la de mayor tamaño y pertenece al municipio de La Trinitaria. Actualmente es el único asentamiento humano en la zona comprendida dentro del Parque, abarca un aproximado de 115 hectáreas con una población de 772 hombres y 790 mujeres, con un total de 1,562 habitantes y un grado de marginación alto (Segrado & Moo, 2016)

Las actividades turístico-recreativas en el PNLM son la principal actividad económica local para la población local, que incluyen servicios de experiencias recreativas o vinculadas al alojamiento y la alimentación, aunque la pesquería también representa una actividad económica o de subsistencia. Una de las principales actividades productivas de la región son las agropecuarias. Dicha actividad ejerce una fuerte presión sobre los ecosistemas dentro del Parque y su biodiversidad, debido al uso de fertilizantes y plaguicidas, dando como resultado la contaminación del suelo en el Parque y su zona de influencia. Las comunidades que viven dentro y en los alrededores del Parque generan sus ingresos económicos principalmente del turismo, a través de diversas actividades tales como la renta de cabañas, recorridos a caballos, en balsas, servicios de guías, caminatas y la venta de comida (Lara, 2000).

Así mismo, el vertido de las aguas residuales domésticas de Comitán de Domínguez al Río Grande, el cual desemboca en el Lago Tepancoapan. Dicha contaminación ha provocado la decoloración del lago, y cabe señalar la alta demanda del agua, debido a que las comunidades asentadas en torno al Parque usan el recurso para riego y consumo humano. Otra fuente importante de contaminación es la basura desechada constantemente por los turistas del Parque; mensualmente se extraen dos toneladas de basura (CONANP, 2007).

6.3 Características físicas

Hidrología

Los lagos del PNLM constituyen un complejo lacustre de origen cárstico, la alimentación de las aguas lacustres es principalmente subterránea. En su génesis estos lagos constituyeron dolinas o úvalas kársticas formadas por el derrumbe de los techos de los sistemas de cuevas subterráneas que se originaron por la disolución química de las calizas. Su posición específica dentro del sistema de las aguas freáticas cársticas, facilita el relleno de estas depresiones con aguas subterráneas y el nivel del espejo lacustre. Los lagos presentan variables morfológicas: la existencia de orillas, pequeñas playas o zonas inundables y los lagos formados en dolinas con paredes escarpadas con espejos lacustres relativamente profundos (Vásquez y Méndez, 1994).

Con respecto a sus dimensiones, son siete los principales lagos del Parque. El Sistema Tepancoapan (13 km de longitud) está considerado como un cuerpo de agua continuo que reúne además a los lagos San Lorenzo, Bosque Azul, Peninsular, Encantada, Esmeralda, Bartolo y Peñasquito. Éstos se comunican por la inundación de sus áreas colindantes durante la época de lluvia. El desagüe parcial del sistema se realiza a través de un arroyo que se alimenta de las aguas de San Lorenzo y Bosque Azul, a través de un sumidero en el sitio denominado El Arco (CONANP, 2007).

Le siguen en importancia los lagos de Tziscoa (3.6 km de longitud); Montebello (2 km de longitud); y Pojoj (un kilómetro de longitud) (Figura 6.3). Muchos lagos de menor dimensión poseen belleza escénica relevante, entre ellos: Agua Tinta y Ensueño, ubicados al Sureste del Sistema de Lagos Tepancoapan y Cinco Lagos, al Este del Lago Montebello. El Río Grande constituye el río principal de la subcuenca que abarca el Parque (INEGI, 1985; Vásquez y Méndez, 1994).

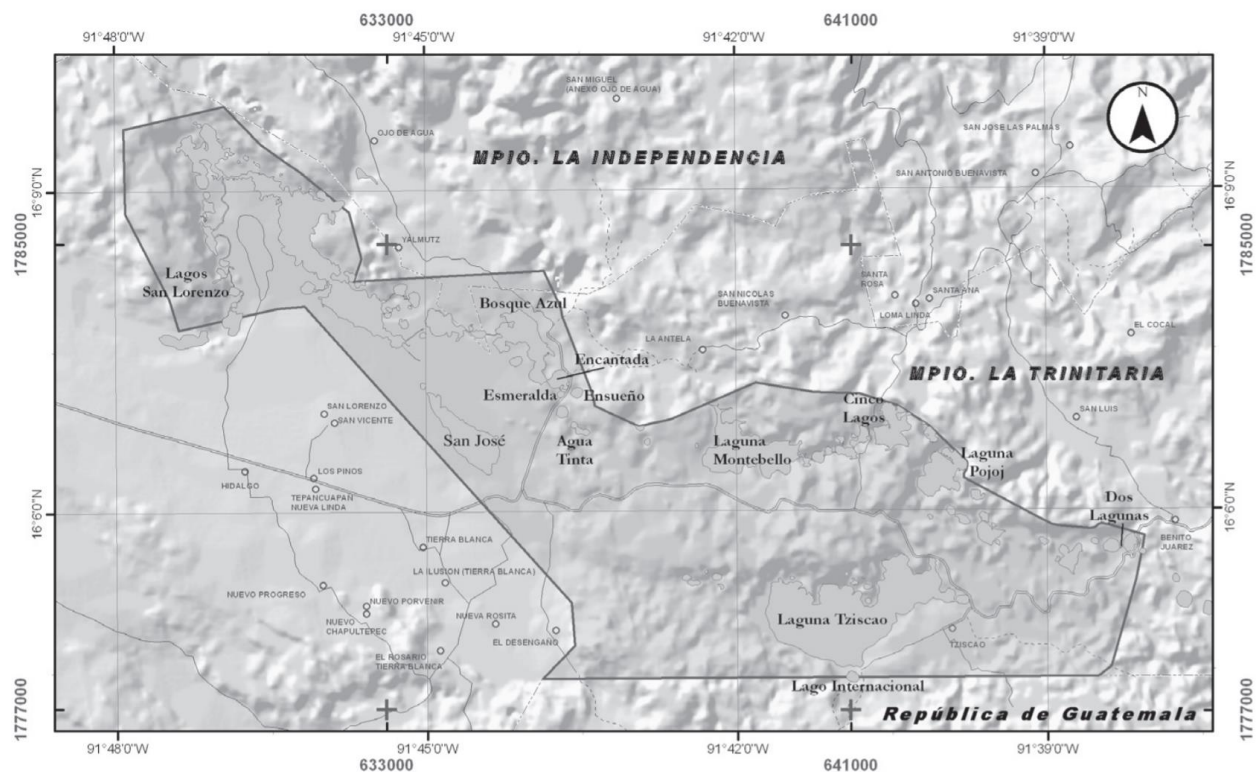


Figura 6.3 Mapa correspondiente a la Región Hidrológica Nacional No. 30 Grijalva-Usumacinta. (CONANP, 2007).

Geología

Predominan materiales de origen marino, de lo que se infiere que durante un largo periodo la región estuvo ocupada por mares someros, con depósito de organismos y materiales sedimentarios que al consolidarse formaron rocas calizas.

En toda el área afloran rocas calizas bien estratificadas y dispuestas en forma de bancos, aunque también en capas y lajas. Su espesor alcanza 80 m y poseen coloración grisácea y rojiza. Su textura es masiva y presentan intercalaciones de núcleos fosilíferos delgados compuestos de dolomitas. Los depósitos fluviales se localizan a lo largo de cauces y arroyos y presentan composición variable (INEGI, 1985; Vásquez y Méndez, 1994).

Las calizas ligeramente plegadas de la zona de Montebello se caracterizan por la karstificación de las rocas, es decir, la disolución de los carbonatos por la actividad química del CO₂ en el agua, sobre todo a lo largo de zonas lábiles (fracturas, poros, impurezas, etcétera). El proceso de karstificación está acompañado de una acumulación relativa de materiales residuales en las calizas, sobre todo arcillas. Gran parte de este material es arcilloso y junto con un porcentaje de arenas, constituye las otras unidades litológicas que existen en Montebello distribuidas a menor escala como depósitos lacustres en los alrededores de los lagos y fluviales, a lo largo de arroyos intermitentes o cauces inactivos generados en tiempos geológicos (CONANP, 2007).

La mayor actividad morfológica de la karstificación se presenta subterráneamente, este proceso se refleja en el macro y meso relieve en la superficie. La karstificación resulta en la formación y ampliación de complejos sistemas subterráneos de cuevas y canales interconectados que constituyen almacenes y conductos temporales o permanentes del manto freático o kárstico (Segrado & Moo, 2016).

Edafología

La mayor parte de los suelos del Parque se ha desarrollado de las calizas o de sedimentos fluviales y lacustres (Figura 6.4). Se diferencian los siguientes suelos: litosoles y rendzinas predominantes en partes escarpadas, muy someros o florecimientos de las calizas con muy baja capacidad para la retención de agua; vertisoles, se localizan en las partes bajas en las depresiones de los lomeríos, profundos y ricos en arcillas hinchables; acrisoles, en laderas de montaña con pendiente suave, con profundidad media, arcillosos y ácidos; gleysoles en las partes bajas del relieve influenciados por el manto freático y en playas contiguas a cuerpos lacustres inundados de manera temporal o permanente; fluvisoles, en laderas de suave pendiente cubiertas de bosque, suelos profundos y rojizos y amarillentos, situados en lugares muy húmedos. (Vásquez y Méndez, 1994; INEGI, 2000).

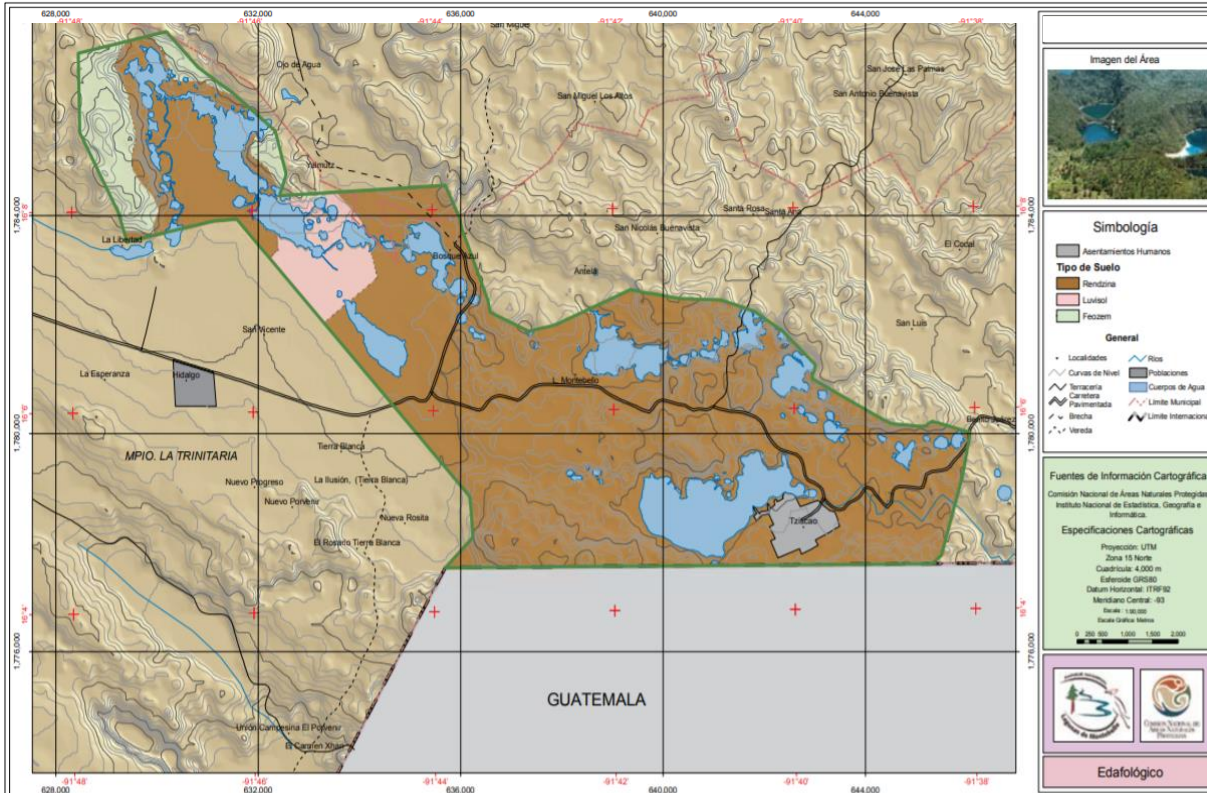


Figura 6.4 Mapa edafológico correspondiente a la zona PNLM. (CONANP, 2007).

Relieve

Al encontrarse cerca de la superficie, la continua disolución de las calizas resulta, eventualmente, en una labilización de los techos calcáreos de estas concavidades y su consecuente derrumbe, con formación de depresiones redondas o alargadas que poco a poco se rellenan con sedimentos finos del suelo alrededor y suelo formado in situ (CONANP, 2007).

Las características morfológicas principales, elementos del relieve y arreglo espacial dentro del PNLM son: lomeríos de poca altura con laderas de variable inclinación que pueden formar paredes abruptas en las partes superiores y orientados paralelamente en dirección noroeste a sureste (NO-SE) en dirección a los principales lineamientos tectónicos (Figura 6.5). Los lomeríos están separados por depresiones de tamaño variable y rellenos con acumulaciones de materiales de suelo residuales o cubiertos por los numerosos lagos presentes (Durán et al. 2014)

Muchos de los lagos se han formado en depresiones kársticas alargadas, rellenas y tapadas con sedimentos, considerados como uvalas, que en el caso de los lagos de Montebello se encuentran al nivel del manto freático (Alba et al., 1999).

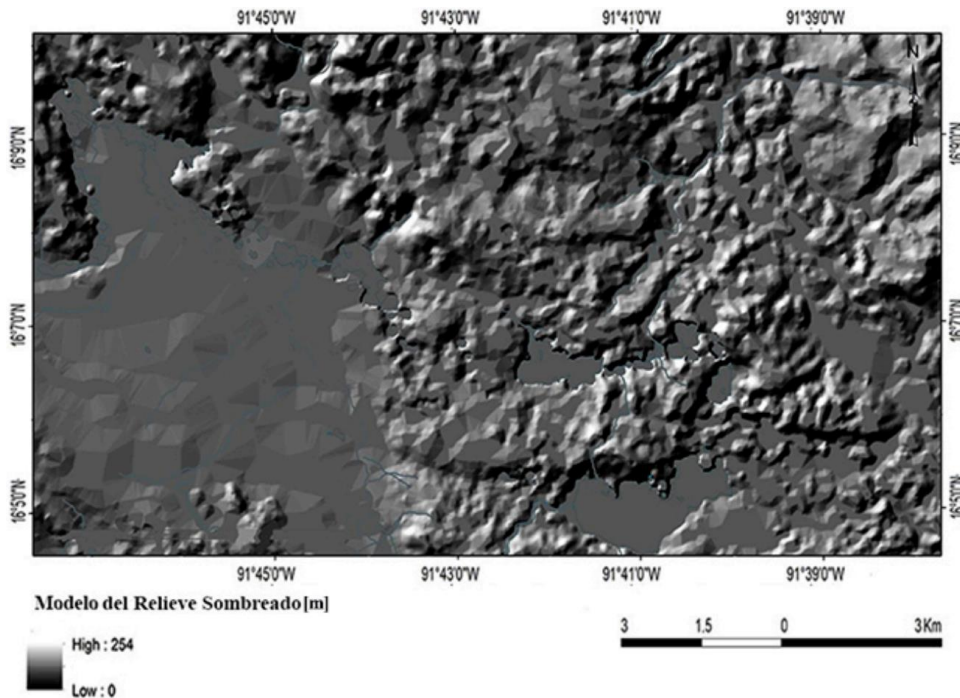


Figura 6.5 Mapa modelo de relieve para la zona del Parque Nacional Lagunas de Montebello. (Durán et al., 2014).

Los lagos están comunicados entre sí por conductos subterráneos y pequeños canales superficiales que funcionan como conductos activos, sobre todo en las temporadas de mayor precipitación. Se alimentan de agua subterránea y procedente de las lluvias (Vásquez y Méndez, 1994).

Clima

El clima es uno de los factores principales en la modificación o formación de la karstificación y sus formas resultantes, ya que los factores climáticos determinantes de las características del karst son: la humedad, la circulación del aire y la temperatura. El clima es semicálido con temperatura media anual de 22° C, con lluvias en verano y precipitación media anual de 1030 mm. (Eslava, et al. 2000). La precipitación pluvial en la época de sequía es de 300 a 350 mm. con 30 a 59 días de lluvia para las zonas bajas. Para la zona montañosa se registra una precipitación de 350 a 400 mm. con 60 a 89 días de lluvia siendo el clima más húmedo de los templados subhúmedos y con abundantes lluvias en verano, con una precipitación invernal de más del 5%. El mes más húmedo es septiembre. El viento más frecuente es del sur (González, 2003).

La precipitación anual en la región es de 1862 mm, distribuidos en dos periodos, uno de alta humedad y el otro de relativa sequía, de mayo a diciembre donde llueve un promedio de 1,716 mm que representa el 92% de la precipitación total anual y los meses restantes,

donde el 8% es representado por una precipitación que se distribuye en escasas lluvias, de 146 mm (CONANP, 2007).

6.4 Antecedentes

Sitio de estudio

Estudios recientes (Palomino, et al. 2016 y Durán, et al. 2014) han estructurado y delimitado diferentes unidades geomorfológicas para el PNLM y la cuenca del Río Grande de Comitán a través de diferentes metodologías, en este trabajo se tomaron estas 2 referencias para conocer más a fondo las características geológicas de la zona referente al lago de Tzisco. El trabajo de Palomino, et al. (2016) determinó 13 unidades geomorfológicas para el sistema de la cuenca del Río Grande de Comitán asociadas a diferente litología y procesos genéticos (Figura 6.6), donde el lago de Tzisco se encuentra en la primera unidad denominada “Elevaciones bajas con karst de dolinas y poljés inundados”. Esta unidad se ubica al Sureste de la Cuenca, donde se localizan gran parte de los lagos. La altura promedio es 1522 msnm con pendientes máximas de 57.5°, en esta zona no se identifica ninguna red de drenaje superficial, característica típica de este tipo de paisaje kárstico.

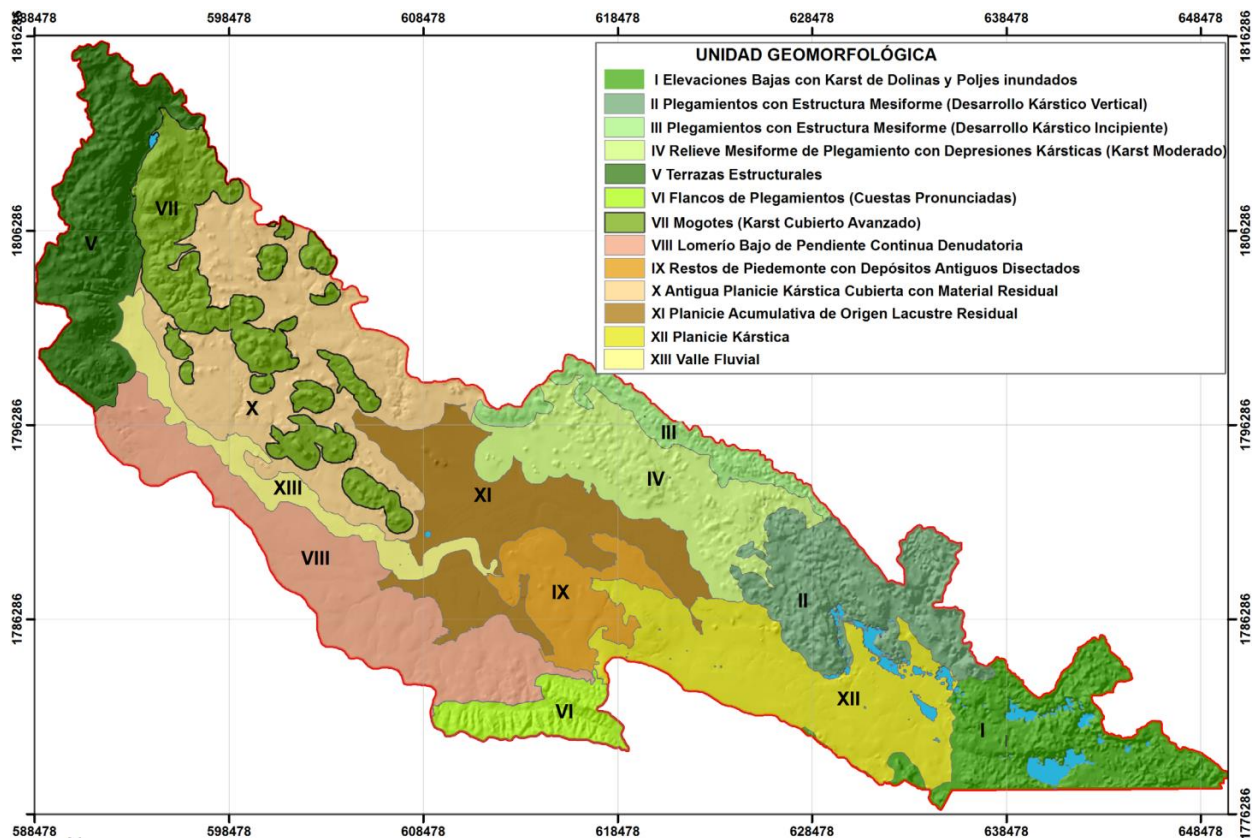


Figura 6.6 Unidades geomorfológicas presentes en la cuenca del Río Grande de Comitán-Lagos de Montebello. (Palomino et al. 2016).

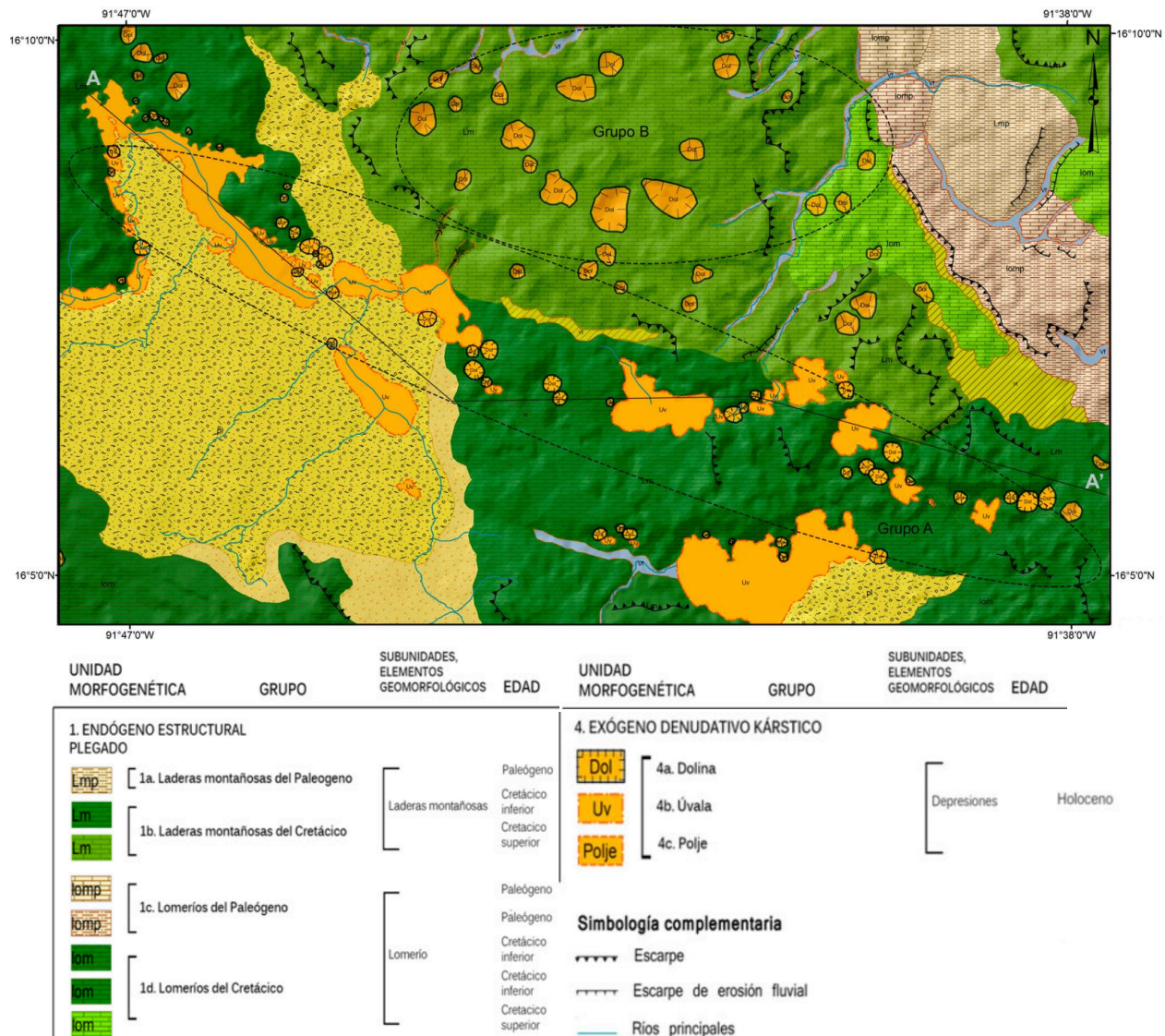


Figura 6.8 Mapa correspondiente a las 17 unidades geomorfológicas para la zona del PNLM. (Durán, 2014).

Donde para la zona de interés del cuerpo de agua Tzisco está clasificado dentro de la categoría 4, correspondiente a “exógeno denudativo kárstico”, mientras que la parte terrestre perimetral se encuentra dentro de la categoría 1: “endógeno estructural plegado” con 2 subdivisiones: “laderas montañosas del cretácico y lomeríos del cretácico”.

- Laderas Montañosas del Cretácico: Se trata de elevaciones que alcanzan los 1800 msnm y una altura relativa de hasta 520 m. Sus pendientes son del orden de 35° a 67°. Se desarrollan sobre secuencias calcáreas de calizas, dolomías y lutitas que afloraron como consecuencia de la erosión de las secuencias Paleógenas.

- Lomeríos del Cretácico: Son elevaciones que alcanzan los 1600 msnm. Las pendientes de sus laderas superan los 25° y pueden alcanzar los 55°. Estas estructuras son consecuencia del plegamiento de rocas calcáreas (caliza, lutita y dolomía) del Cretácico (Figura 6.7).

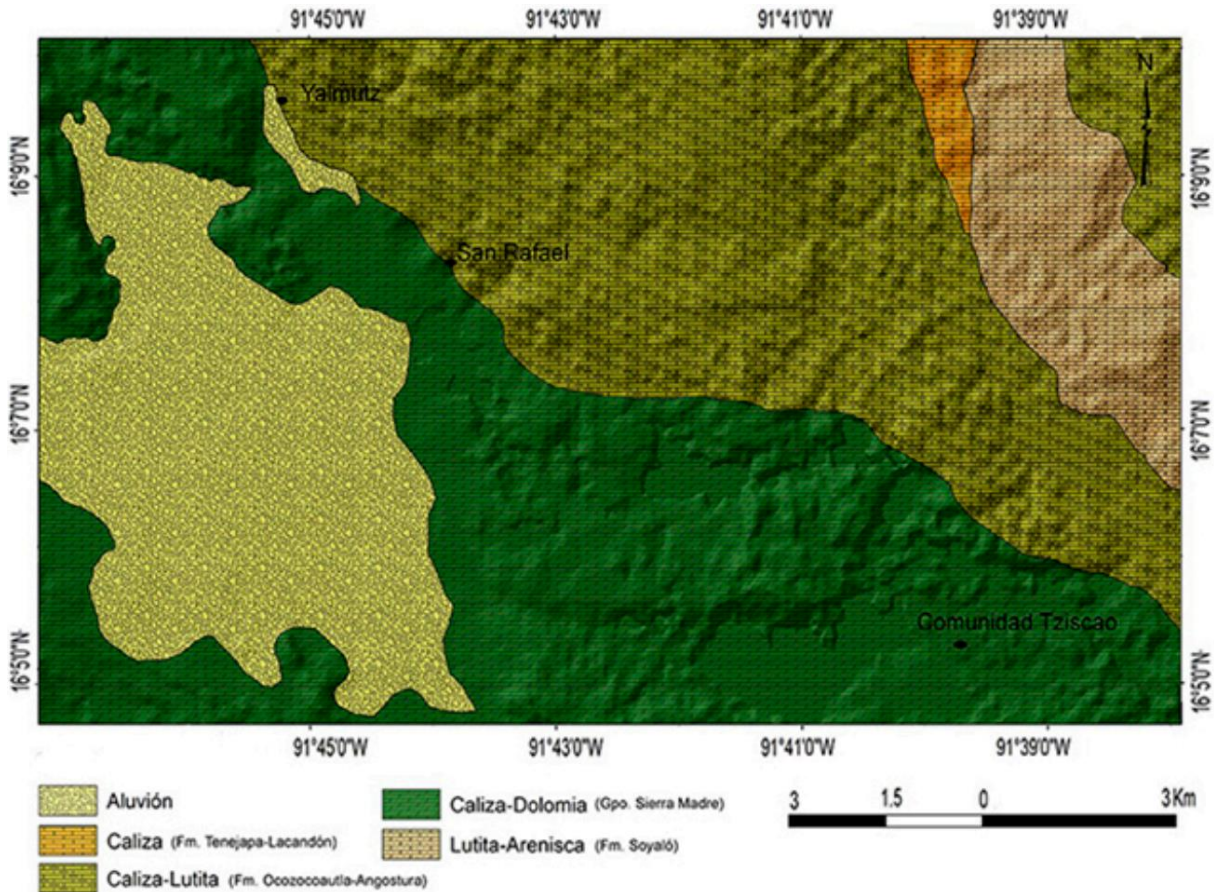


Figura 6.4 Mapa geológico correspondiente a la zona PNLM. (Durán, 2014).

Donde ambas referencias coinciden con la misma composición en el mapa geológico de la zona de interés.

Otro importante trabajo a considerar es el de Palomino et al. (2017) que habla sobre la descripción de los cambios químicos en el sistema lacustre Montebello, donde se encontró que el sistema de lagos puede dividirse en 2 grandes grupos de acuerdo a la geología local y geomorfología: lagos de carácter cálcico-magnésico sulfatados y cálcico-magnésico bicarbonatados (ver Tabla 6.1). Estas tendencias están relacionadas con las conectividades de los lagos y nos sirven como punto de comparación para el desarrollo del análisis de datos de este trabajo el cual se verá posteriormente en el capítulo 7.

Tabla 6.1 Datos experimentales obtenidos de los cuerpos de agua presentes en el PNLM. En color azul: aguas cálcico-magnésicas sulfatadas, en color rojo: aguas cálcico-magnésicas bicarbonatadas. (Palomino et al., 2017).

Site	pH	EC ($\mu\text{s/cm}$)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	Cl (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
Balamtetik B	9.30 ± 0.13	692 ± 34	91.0 ± 10.1	32.2 ± 3.3	160.9 ± 21.4	35.4 ± 11.4	183.0 ± 41.4
Vuelta Agua V	8.92 ± 0.13	720 ± 52	98.9 ± 6.9	39.3 ± 2.1	94.6 ± 4.9	4.3 ± 0.3	322.0 ± 7.8
San Lorenzo SL	9.07 ± 0.03	617 ± 14	84.5 ± 6.3	25.4 ± 5.0	138.8 ± 20.1	7.2 ± 1.3	191.4 ± 22.5
Yalmuz Y	8.99 ± 0.01	542 ± 2	79.8 ± 4.8	26.7 ± 0.5	145.5 ± 7.8	4.5 ± 0.3	184.5 ± 5.6
Bosque Azul BA	8.77 ± 0.07	491 ± 22	72.1 ± 4.1	23.7 ± 0.7	146.9 ± 3.8	4.2 ± 0.1	155.9 ± 11.5
Monte Bello M	8.09 ± 0.35	163 ± 2	17.6 ± 1.9	9.4 ± 1.5	115.5 ± 9.0	0.1 ± 0.3	0.23 ± 0.2
Cinco Lagos C	8.51 ± 0.03	174 ± 4.1	20.9 ± 1.5	12.5 ± 0.2	126.4 ± 3.3	0.1 ± 0.3	0.8 ± 0.9
Pojoj P	8.49 ± 0.06	178 ± 1	18.9 ± 1.8	11.7 ± 1.2	114.6 ± 5.0	0.1 ± 0.3	0.6 ± 0.7
Tziscaco T	8.59 ± 0.10	218 ± 3	24.2 ± 24.2	14.3 ± 0.8	145.0 ± 9.1	0.1 ± 0.2	0.4 ± 0.4
Dos Lagunas D	8.04 ± 0.11	340 ± 54	37.4 ± 4.9	15.2 ± 6.2	152.3 ± 16.7	1.4 ± 1.9	28.3 ± 27.5

Por otro lado, el uso del software PHREEQC en cuerpos de agua dentro del Parque Nacional se ha utilizado para el análisis de especies geoquímicas y cálculo de índices de saturación como lo evidencian los trabajos de Reyes et al. (2021) y Villanueva et al. (2018) en los lagos Liquidámbar y San Lorenzo respectivamente (ver tabla 6.2 y 6.3)

Tabla 6.2 Resultados de cálculo de especies geoquímicas e índices de saturación mediante PHREEQC v3.0 del lago Liquidámbar (Reyes et al. 2021).

Sample	Depth [m]	Anhydrite	Aragonite	Calcite	Dolomite [disordered]	Dolomite [ordered]	Gypsum	Huntite	Magnesite
L0	0.5	-1.44	0.68	0.86	1.11	1.66	-1.19	-1.08	-0.37
L1	1	-1.43	0.54	0.72	0.83	1.38	-1.18	-1.66	-0.5
L2	2	-1.43	0.5	0.68	0.74	1.29	-1.18	-1.84	-0.55
L3	3	-1.39	0.09	0.27	-0.14	0.41	-1.14	-3.65	-0.99
L4	4	-1.37	0.15	0.34	-0.04	0.52	-1.11	-3.46	-0.92
L5	5	-1.24	-0.14	0.05	-0.7	-0.15	-0.98	-4.88	-1.28
L6	6	-1.24	-0.02	0.17	-0.49	0.08	-0.98	-4.45	-1.15

Tabla 6.3 Resultado de cálculo de índices de saturación mediante PHREEQC v3.0 del lago San Lorenzo (Adaptación de Villanueva et al., 2018)

Lago	Clave campo	STD (mg/L)	T (°C)	pH	CE (ms/cm)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Cl (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	IS Calcita	IS Dolomita	IS Yeso
San Lorenzo	S02	311	26.2	9.1	621	8.49	3.08	86.11	30.15	154.30	7.10	0.01	211.80	1.51	2.93	-1.30
San Lorenzo	S03	313	24.9	9.05	627	8.03	2.68	89.31	27.27	147.50	6.80	0.01	198.60	1.46	2.77	-1.30
San Lorenzo	S04	315	24.5	9.08	632	8.36	2.65	85.57	28.93	147.60	7.60	0.01	211.90	1.46	2.80	-1.30
San Lorenzo	S05	312	24.7	9.06	622	5.46	1.68	83.96	17.06	97.50	4.70	0.01	174.60	1.30	2.25	-1.34
San Lorenzo	S06	315	24.2	9.12	627	9.03	2.93	94.34	29.89	163.50	8.90	0.01	214.30	1.56	2.96	-1.26
San Lorenzo	S07	303	24.1	9.04	608	6.66	2.19	79.03	21.76	136.30	6.40	0.01	172.90	1.39	2.56	-1.38
San Lorenzo	S08	304	23.6	9.06	611	8.32	3.03	84.09	28.40	128.70	7.20	0.01	194.30	1.38	2.63	-1.33
San Lorenzo	S09	298	26.7	9.01	588	11.75	3.02	73.50	20.07	135.10	8.80	0.01	152.70	1.37	2.55	-1.45

Finalmente, para uso del software para el desarrollo de modelación inversa, se encuentran los trabajos de Morán-Ramírez et al. (2013), Castro et al. (2015) y Bustamante (2017) los cuales comparten una metodología similar para la ejecución de estas, las diferencias se encuentran principalmente en el nivel de detalle y cantidad de información sobre las muestras experimentales, las técnicas de muestreo-cuantificación,

elección del método estadístico para tratamiento de datos y selección de variables/parámetros dentro del programa (Figura 6.5):

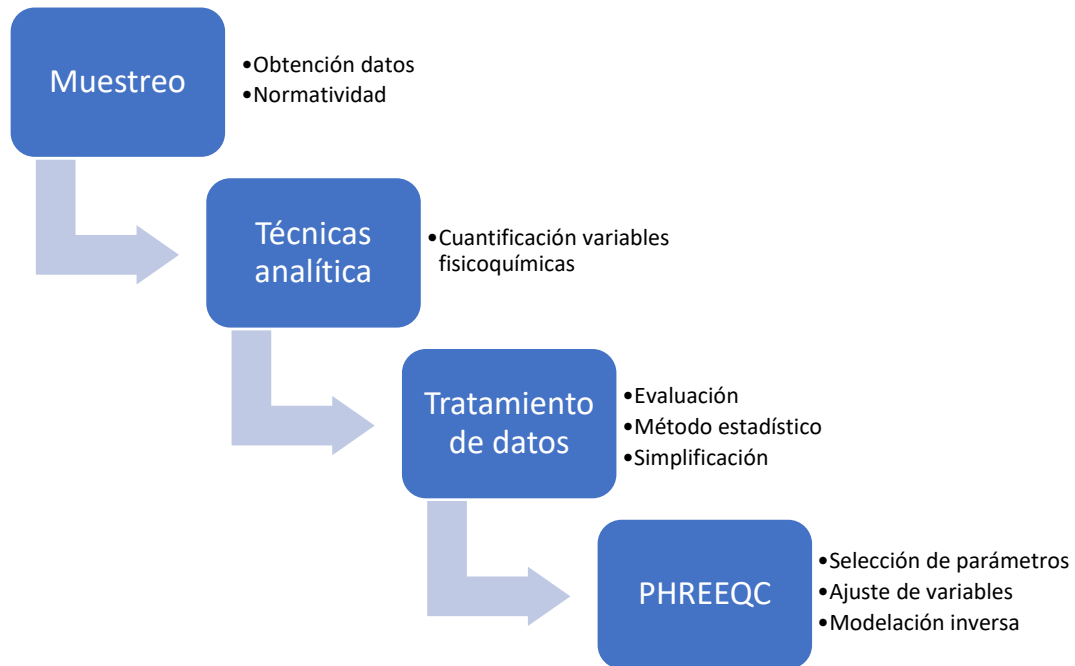


Figura 6.5 Resumen de la metodología general a seguir para la ejecución de una modelación inversa (elaboración propia).

Capítulo 7 - Análisis de datos y construcción del modelo

7.1 Recopilación de datos y análisis fisicoquímicos

De acuerdo con información obtenida por parte de la comisión encargada de realizar el muestreo y después de realizar la investigación bibliográfica en medios digitales sobre el sitio de estudio, se procedió a la consulta de procedimientos de toma de muestras de agua, en la Guía de muestreo de Aguas Subterráneas de la CONAGUA (1999).

La elección de los puntos de muestreo en cada lago fue determinada a través de imágenes satelitales y corroborada en sitio, intentando que al menos un punto de muestra se recolectara al eje central del cuerpo de agua. Un total de 33 puntos de muestra distribuidos en 4 cuerpos de agua diferentes se recolectaron mediante el siguiente proceso: A bordo de una lancha de remos, se recolectaron las muestras a través de un bote muestreador de acrílico de 2L de capacidad a 1m de profundidad, siguiendo la Guía de Muestreo de Aguas Subterráneas de la CONAGUA (1999) y las especificaciones de resguardo y transporte por parte del laboratorio encargado de cuantificar los parámetros fisicoquímicos.

Los mapas de localización y distribución de cuerpos de agua (principal como aledaños) así como los puntos de muestras pueden se observan en la Figura 7.1, 7.2 y 7.3.

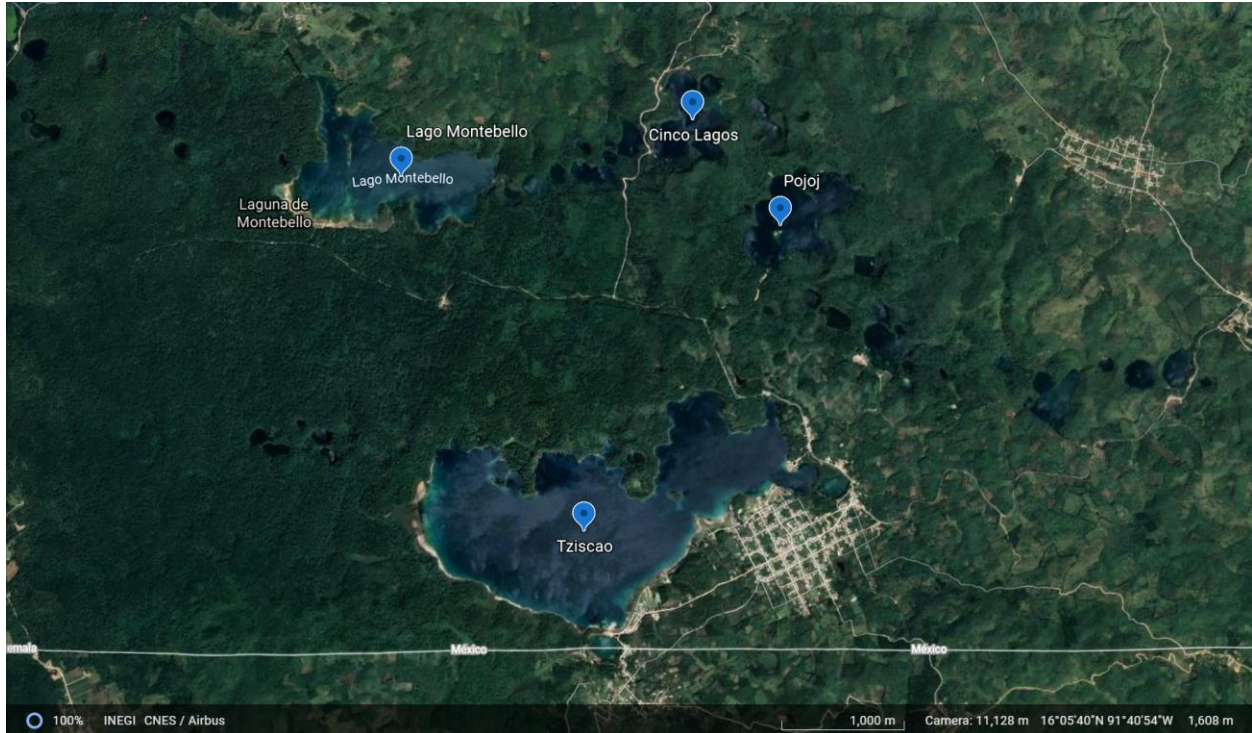


Figura 7.1 Imagen satelital de los cuerpos de agua analizados. (Google Earth®).



Figura 7.2 Imagen satelital de los puntos de muestreo dentro del Lago Tziscão. (Google Earth®).

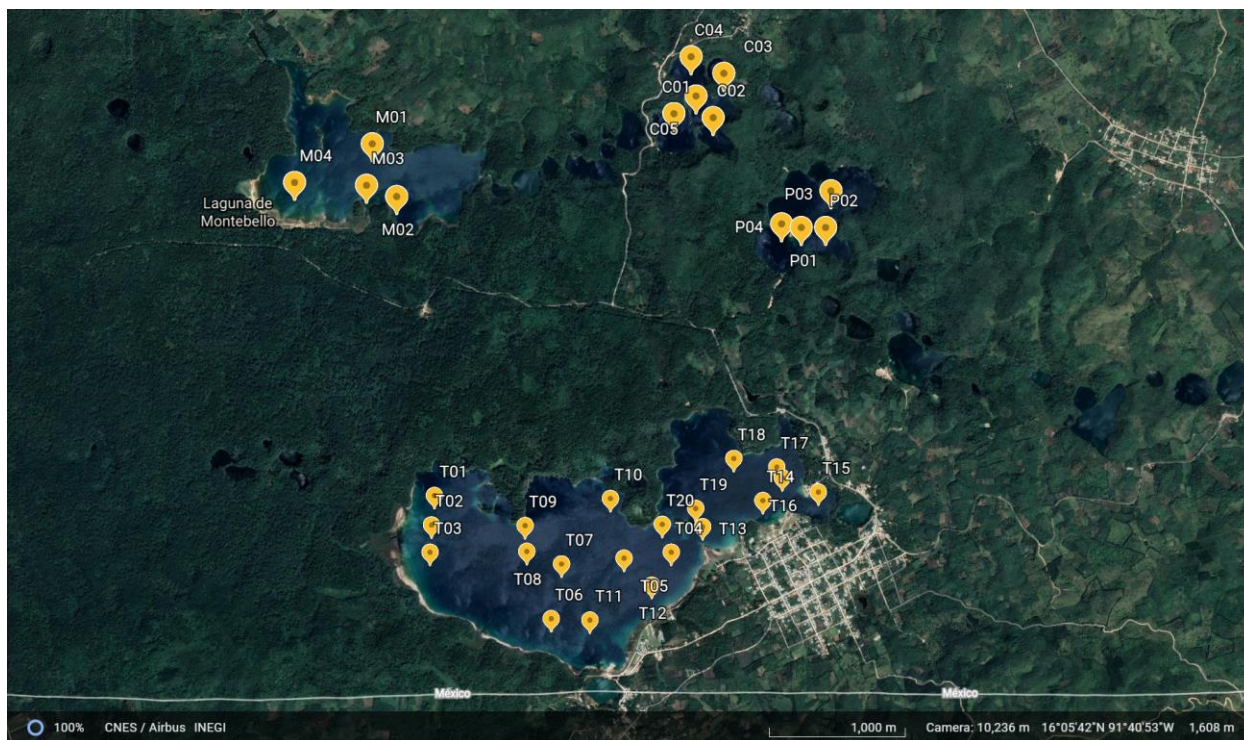


Figura 7.3 Imagen satelital de los puntos de muestreo en los cuerpos de agua (Google Earth®).

Para la determinación de los cationes se vertieron las muestras contenidas en tubos de ensayo, las cuales fueron filtradas a tamaño de 45 micrómetros, adicionando dos gotas de HNO_3 concentrado y manteniendo la temperatura de la muestra a 4°C . Para el caso de los aniones fue el mismo proceso sin la adición de ácido. Los nutrientes (nitratos y fosfatos) se cuantificaron filtrando la muestra a 45 micrómetros y agregando una gota de cloroformo y en el caso del carbono orgánico total (COT), no se aplicó filtrado, ni acidificado o solvente alguno y ambas se mantuvieron a una temperatura de 4°C .

Completado el proceso de muestreo, cada una de las muestras se almacenó y trasladó a las instalaciones de la UNAM (Ciudad de México), manteniéndose a una temperatura constante de 4°C . Los resultados de la cuantificación fisicoquímica realizada a cada una de las muestras fueron registrados de manera ordenada, respetando el orden de toma de los diferentes cuerpos de agua.

Técnicas analíticas

Los análisis de aniones y cationes mayoritarios fueron realizados en el Laboratorio de Cromatografía del Instituto de Geología de la UNAM. Se llevaron a cabo por medio de la técnica de cromatografía de iones, utilizando un equipo constituido de una bomba binaria de la marca Waters modelo 1525, un auto muestreador de la misma marca modelo 717 y un detector conductimétrico marca Waters® modelo 432.

Los aniones se determinaron y cuantificaron utilizando como fase estacionaria, una columna IC-PaK de la marca Waters® cuyas dimensiones son: 4.6x75mm, empleando como fase móvil una disolución constituida de acetonitrilo, butanol, gluconato-borato de sodio y agua, en una relación 12:2:2:84 en modo isocrático a un flujo de 1 mL/min.

La determinación y cuantificación de cationes se realizó utilizando como fase estacionaria, una columna Metrosep C4 de la marca Metrohm® cuyas dimensiones son: 4 x 100 mm, empleando como fase móvil una disolución constituida de HNO₃ 1.9 mM + ácido dipicolínico 0.8 mM en modo isocrático a un flujo de 0.9 mL/min.

El análisis de nutrientes se llevó a cabo en el Laboratorio de Biogeoquímica Acuática del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM, mediante el uso de técnicas estandarizadas, por medio de un auto analizador de flujo segmentado Skalar San Plus System, que cuenta con canales para la determinación simultánea de NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ y PO₄³⁻.

El nitrógeno amoniacal se determinó con base en la técnica descrita por Solórzano (1969); los nitratos se determinaron mediante su reducción a nitritos, empleando el método modificado de Treguery Le Corre (1974), usando como agente reductor una columna empacada de limaduras de cadmio recubiertas con cobre, acondicionada con cloruro de amonio. La determinación de fosfatos (PO₄³⁻) se realizó como lo describen Strickland y Parsons (1972), fundamentado en la formación del ácido 12-molibdofosfórico y su posterior reducción a fosfo-molibdeno azul con ácido ascórbico.

Las determinaciones para nitrógeno y fósforo total se realizaron a partir de la técnica “digestión simultánea”, este método se basa en la digestión producida por el persulfato a una temperatura de 120°C propuesta por Valderrama (1981), donde el nitrato y fosfato formado por oxidación es analizado con las metodologías anteriores establecidas para cada caso.

La base de datos de muestras se clasifica principalmente por cuerpo de agua (laguna) y después por el orden de toma de muestra con un prefijo correspondiente (clave ID), continúan las determinaciones de campo: temperatura, pH, conductividad eléctrica y finalmente iones mayores y algunos elementos determinados en el análisis fisicoquímico, todos expresados en las unidades correspondientes como se observa en la Tabla 7.1.

Los análisis de carbón orgánico total (COT) se llevaron a cabo en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del Instituto de Ciencia Aplicada y Tecnología. Se determinó utilizando un analizador elemental de carbono y nitrógeno Shimadzu® TOC-L CSH/CSH modelo SSM-5000 con un módulo de líquidos. Se cuantificó primero el carbono total (CT), posteriormente el carbono inorgánico total y la diferencia entre estos dos es el valor que se asigna al carbono orgánico total.

Tabla 7.1 Resultados fisicoquímicos de las muestras obtenidas (elaboración propia).

Laguna	Clave ID	T [°C]	pH	CE [μS/cm]	Na ⁺ [mg/L]	NH ₄ ⁺ [mg/L]	K ⁺ [mg/L]	Ca ²⁺ [mg/L]	Mg ²⁺ [mg/L]	HCO ₃ ⁻ [mg/L]	Cl [mg/L]	NO ₃ ⁻ [mg/L]	SO ₄ ²⁻ [mg/L]	Ntotal [mg/L]	Ptotal [mg/L]	Ctotal [mg/L]	Cinorgánico [mg/L]	Corgánico [mg/L]
Tziscoa	T01	22.4	8.6	221	2.00	0.01	0.62	24.3	14.6	154.5	0.01	0.01	0.10	3.14	23.6	26.8	3.20	23.6
	T02	22.5	8.6	220	1.82	0.13	0.59	21.5	13.0	128.9	0.01	0.01	1.36	21.2	6.74	28.0	21.2	6.80
	T03	22.8	8.5	214	1.79	0.08	0.63	26.1	14.7	143.6	0.01	0.01	1.04	3.48	27.0	30.2	4.50	25.7
	T04	22.7	8.7	216	1.96	0.01	0.64	24.6	14.5	154.3	0.01	0.01	0.98	1.36	27.8	29.4	1.45	28.0
	T05	22.6	8.6	217	1.99	0.01	0.83	23.8	14.6	152.2	0.01	0.01	1.16	2.97	25.5	28.5	3.00	25.5
	T06	22.9	8.5	216	1.82	0.12	0.67	24.6	13.7	144.2	0.01	0.01	0.87	22.8	6.06	28.8	22.7	6.14
	T07	22.7	8.7	217	1.87	0.01	0.68	24.0	14.5	141.1	0.01	0.01	0.82	23.1	6.82	29.8	23.0	6.79
	T08	22.6	8.7	217	1.80	0.01	0.58	23.9	14.2	146.9	0.01	0.01	0.55	22.8	6.95	29.8	22.9	6.88
	T09	23.2	8.7	215	2.24	0.14	0.95	25.6	14.9	162.0	0.01	0.01	0.10	22.4	6.71	29.0	22.4	6.60
	T10	22.6	8.8	215	1.78	0.01	0.62	25.0	14.4	142.3	0.01	0.01	0.10	3.14	26.8	30.0	3.20	26.8
	T11	22.8	8.6	216	2.24	0.01	0.74	25.4	14.7	152.8	0.01	0.01	0.10	2.01	27.0	29.0	2.00	27.0
	T12	21.8	8.5	221	2.19	0.01	0.71	24.9	14.5	147.5	0.01	0.01	0.10	21.9	11.5	33.5	22.0	11.5
	T13	21.9	8.4	220	2.00	0.01	0.90	24.5	14.7	139.4	0.01	0.01	0.10	20.9	9.65	30.5	20.9	9.57
	T14	23.0	8.5	221	1.65	0.61	0.55	20.3	11.7	124.9	0.01	0.01	0.10	17.4	8.34	25.6	17.3	8.32
	T15	23.4	8.6	219	1.72	0.01	0.67	25.4	14.6	150.0	0.01	0.01	0.10	2.62	26.2	28.9	2.73	26.2
	T16	22.2	8.6	216	2.09	0.01	0.90	24.3	14.2	142.5	0.01	0.01	0.10	4.08	25.6	29.8	4.08	25.7
	T17	21.7	8.5	220	1.89	0.07	0.75	22.7	14.3	132.9	0.01	0.01	0.10	22.8	7.11	30.0	22.7	7.31
	T18	25.0	8.8	219	2.01	0.01	0.62	22.9	14.4	141.4	0.01	0.01	0.10	22.4	7.48	30.0	22.5	7.48
	T19	22.0	8.6	220	3.48	0.31	0.88	24.3	15.3	151.0	0.01	0.01	0.10	1.36	27.7	20.0	1.36	18.6
	T20	21.8	8.7	219	1.81	0.01	0.63	25.3	14.3	147.9	0.01	0.01	0.10	1.83	23.9	25.4	1.83	23.6
Montebello	M01	22.1	7.9	164	1.76	0.01	0.60	19.4	7.54	112.4	0.01	0.01	0.10	0.12	1.8E-03	27.0	2.20	24.8
	M02	22.1	8.2	164	1.59	0.12	0.51	19.7	10.3	117.4	0.57	0.01	0.73	0.57	1.6E-02	21.0	1.52	19.5
	M03	22.8	8.3	161	1.85	0.01	0.48	17.1	10.4	117.8	0.01	0.01	0.10	0.45	6.5E-03	24.7	2.57	22.2
	M04	22.4	8.2	163	1.43	0.16	0.35	16.5	8.06	102.5	0.01	0.01	0.10	0.17	4.4E-03	20.8	2.69	18.1
Cinco Lagos	C01	22.0	8.5	178	1.75	0.23	0.53	19.5	12.7	127.6	0.01	0.01	0.70	0.22	6.9E-03	23.7	4.17	19.5
	C02	23.6	8.5	174	1.58	0.01	0.46	19.9	12.4	123.5	0.01	0.01	0.78	0.18	3.1E-03	23.6	2.46	21.2
	C03	23.4	8.5	180	1.63	0.01	0.46	23.3	12.4	131.0	0.70	0.01	2.43	0.31	1.9E-01	23.7	1.80	21.9
	C04	24.1	8.6	170	1.56	0.01	0.42	20.6	12.4	127.1	0.01	0.01	0.10	0.28	1.3E-02	26.0	2.11	23.9
	C05	23.5	8.5	172	1.59	0.17	0.50	21.2	12.8	122.9	0.01	0.01	0.10	0.14	7.0E-03	25.9	2.44	23.5
Pojoj	P01	22.7	8.6	178	1.62	0.11	0.35	18.4	11.3	112.9	0.01	0.01	0.10	0.51	9.9E-02	22.3	2.17	20.1
	P02	22.1	8.5	179	1.52	0.01	0.37	16.7	12.6	110.8	0.01	0.01	0.10	0.22	4.5E-03	22.8	18.9	3.96
	P03	22.2	8.5	178	1.75	0.01	0.62	20.6	12.7	122.0	0.56	0.01	1.55	0.20	2.0E-02	25.4	1.66	23.8
	P04	21.8	8.4	178	1.53	0.01	0.41	20.2	10.1	113.0	0.01	0.01	0.72	0.19	5.9E-02	25.4	2.14	23.2

7.2 Procesamiento de los resultados del muestreo

El procesamiento de los datos se refiere a la evaluación y validación de datos para su uso en la modelación, para esto se seleccionaron 3 criterios comunes distintos reportados en la literatura (Baird et al., 2017):

1. Electroneutralidad

Para segmentar los datos que son posibles usar en la modelación se procedió a realizar el cálculo del porcentaje de error en el balance iónico para cada muestra en unidades de miliequivalentes por litro en el software PHREEQC, el cual utiliza su propia base de datos de los componentes para el cálculo del resultado.

Debido a que los iones mayores generalmente representan la mayor parte de los iones disueltos en el agua, normalmente se encuentran cantidades equivalentes. En un análisis preciso, la suma de los miliequivalentes de los cationes y aniones principales debería ser casi igual (Tikhomirov, 2016). Es importante tener en cuenta que el balance de electroneutralidad es un error relativo debido a la presencia del denominador en la ecuación de cálculo, las aguas de baja concentración son especialmente sensibles a pequeñas desviaciones entre cationes y aniones totales (Helsel & Hirsch, 2002).

Valores más grandes que el 5% sugieren una significancia de error suficiente para excluir el análisis de ciertas aplicaciones interpretativas. Sin embargo, Hem (1985) estableció que errores excediendo el 5% son inevitables algunas veces cuando el total de cationes y aniones es menor que 5 meq/L, misma referencia que usa el estándar ASTM D 596-83 el cual enuncia “con un trabajo cuidadoso, la diferencia generalmente no excederá el 2% del total de cationes o aniones para un agua que contiene 250-1000 mg/L (aproximadamente 4-15 meq/L) de sales disueltas. Se puede tolerar un porcentaje algo mayor si la suma de los cationes y aniones es inferior a 5 meq/L”.

Dado que los datos obtenidos en el muestreo presentan una suma de aniones y cationes en el rango de 1.5 – 3.7 meq/L aproximadamente, se estableció como límite el valor de $\pm 5\%$ en el cálculo del error, en donde las muestras que no cumplieron el criterio fueron descartadas del análisis posterior.

2. Conductividad eléctrica medida vs conductividad eléctrica calculada.

Otro método usado comúnmente para determinar la fiabilidad de los datos experimentales es la comparación de la conductividad eléctrica medida en contra de la conductividad eléctrica calculada (Tikhomirov, 2016).

La conductividad eléctrica o conductancia específica es un parámetro útil de la calidad del agua. Existen varios métodos disponibles para calcularla, pero PHREEQC calcula la conductividad eléctrica de una solución sumando el producto de la conductividad

específica y la concentración de todas las especies en solución, mientras corrige la concentración con un coeficiente de actividad electroquímica que se deriva de una combinación de ley de Kohlrausch y la ecuación de Debye-Hückel (Parkhurst & Appelo, 2013).

Si la $CE_{calculada}$ es mayor que el valor de la CE_{medida} , se debe analizar el valor de la suma de aniones o cationes más alto. Si es menor, se debe analizar el valor de la suma de aniones o cationes más bajo. La proporción aceptable es la siguiente (Baird et al., 2017):

$$0.9 < \frac{CE_{calculada}}{CE_{medida}} < 1.1$$

De la misma manera que el criterio anterior, las muestras que no cumplieron con la proporción fueron descartadas del análisis posterior.

3. Relación entre los sólidos totales disueltos calculados y la conductividad eléctrica calculada

La conductividad eléctrica es una medida sustituta de los sólidos totales disueltos (STD) en el muestreo experimental. Los métodos de conductividad eléctrica son más ventajosos ya que la medición es más rápida que la medición gravimétrica y es de gran utilidad. También es eficaz en comparación con las mediciones de laboratorio (Tikhomirov, 2016).

Para la mayoría de las aguas subterráneas, la conductividad eléctrica específica en unidades de microsiemens, multiplicada por 0.65 ± 0.15 , se acerca al valor de la salinidad en mg/L. Esta no es una correlación exacta ya que la conductividad de una solución depende de su composición y salinidad (Hem, 1985), pero es un buen parámetro de referencia para conocer la desviación que existe entre valor medido y el valor teórico. El multiplicador 0.65 es aplicable solo a soluciones relativamente diluidas y generalmente aumenta cuando la salinidad general excede 2-3 g/L:

$$0.55 \leq \frac{TDS_{calculado}}{EC_{calculado}} \leq 0.70$$

A diferencia de los otros 2 criterios anteriores, las muestras que no cumplen la especificación no fueron descartadas debido a la proximidad del límite de aceptación inferior con los valores determinados y por no ser un criterio tan robusto como los anteriores (Mageshkumar & Vennila, 2020). Los resultados numéricos de aplicación de los 3 criterios se encuentran en la Tabla 7.2 en donde los elementos marcados en rojo son las muestras que no cumplen con los criterios de aceptación y fueron descartadas del análisis posterior.

Tabla 7.2 Evaluación de los resultados de muestreo según criterios de fiabilidad (elaboración propia).

Laguna	Clave ID	Σ_{cationes} [meq/L]	Σ_{aniones} [meq/L]	Error calculado [%]	CE medida [$\mu\text{S/cm}$]	CE calculada [$\mu\text{S/cm}$]	CEmed CEcalc	TDS calculada [mg/L]	TDScalc ECcalc
Tziscoa	T01	2.51	2.54	-0.42	221	211	0.95	119.83	0.57
	T02	2.25	2.14	2.49	220	186	0.85	103.71	0.56
	T03	2.61	2.38	4.86	214	210	0.98	117.06	0.56
	T04	2.53	2.55	-0.55	216	213	0.99	120.84	0.57
	T05	2.50	2.52	-0.48	217	211	0.97	119.45	0.57
	T06	2.46	2.38	1.64	216	207	0.96	114.79	0.55
	T07	2.49	2.33	3.49	217	203	0.94	113.26	0.56
	T08	2.46	2.42	0.85	217	204	0.94	115.42	0.57
	T09	2.64	2.66	-0.45	215	223	1.04	125.95	0.56
	T10	2.53	2.34	4.25	215	203	0.94	114.00	0.56
	T11	2.60	2.51	1.88	216	215	1.00	120.56	0.56
	T12	2.55	2.42	2.76	221	206	0.93	117.12	0.57
	T13	2.54	2.29	5.57	220	202	0.92	112.76	0.56
	T14	2.10	2.05	1.11	221	179	0.81	98.18	0.55
	T15	2.56	2.46	2.02	219	215	0.98	118.44	0.55
	T16	2.50	2.34	3.47	216	203	0.94	113.82	0.56
	T17	2.42	2.18	5.31	220	192	0.87	107.16	0.56
	T18	2.43	2.32	2.53	219	209	0.95	111.65	0.53
	T19	2.66	2.48	3.75	220	214	0.97	120.81	0.56
	T20	2.54	2.43	2.38	219	204	0.93	117.09	0.57
Montebello	M01	1.68	1.84	-4.58	164	151	0.92	86.29	0.57
	M02	1.92	1.95	-0.95	164	166	1.01	92.92	0.56
	M03	1.81	1.93	-3.49	161	161	1.00	89.62	0.56
	M04	1.57	1.68	-3.63	163	147	0.90	78.51	0.53
Cinco Lagos	C01	2.12	2.11	0.39	178	178	1.00	100.04	0.56
	C02	2.09	2.04	1.25	174	181	1.04	97.61	0.54
	C03	2.27	2.22	1.15	180	196	1.09	107.25	0.55
	C04	2.12	2.09	0.89	170	185	1.09	99.37	0.54
	C05	2.20	2.02	4.54	172	184	1.07	98.58	0.54
Pojoj	P01	1.94	1.85	2.28	178	163	0.92	89.10	0.55
	P02	1.95	1.82	3.49	180	162	0.90	87.38	0.54
	P03	2.16	2.05	2.79	178	179	1.01	99.49	0.56
	P04	1.92	1.87	1.28	178	161	0.90	90.16	0.56

7.3 Análisis estadístico y gráfico de resultados experimentales

Una vez realizada la reducción de muestras se procedió a realizar un análisis estadístico que permitiera cuantificar la similitud y/o variabilidad de las mismas para poder describir cada uno de los cuerpos de agua.

Características de los datos de recursos hídricos

Los datos analizados por el científico de recursos hídricos suelen tener las siguientes características (Helsel & Hirsch, 2020; Tikhomirov, 2016; Baird et al., 2017):

1. Un límite inferior a cero. Los valores negativos rara vez son posibles.
2. Presencia de valores atípicos: observaciones considerablemente más altas o más bajas que la mayoría de los datos que ocurren con poca frecuencia, pero con regularidad.

3. Sesgo positivo, debido a los dos elementos anteriores. Se puede esperar asimetría cuando los valores atípicos ocurren en una sola dirección.
4. Distribución no normal de los datos, debido a los tres puntos anteriores. Además, la simetría no garantiza la normalidad.
5. Datos informados solo por debajo o por encima de algún umbral. Los ejemplos incluyen concentraciones por debajo de uno o más límites de detección o etapas de inundación anuales.
6. Patrones estacionales. Los valores tienden a ser más altos o más bajos en ciertas estaciones del año.
7. Autocorrelación. Las observaciones tienden a estar fuertemente correlacionadas con otras observaciones cercanas (tiempo).

Teniendo presente la naturaleza de los datos que se pueden obtener a partir del muestreo, el análisis estadístico se desarrolló utilizando diferentes tipos de medidas las cuales son útiles para simplificar y obtener conclusiones de los datos.

Cálculo de medidas de tendencia central

Las medidas de tendencia central son medidas estadísticas que pretenden resumir en un solo valor a un conjunto de valores. Representan un centro en torno al cual se encuentra ubicado el conjunto de los datos. Las medidas de tendencia central más utilizadas son: media, mediana y moda (Helsel & Hirsch, 2020). Para este trabajo, se utilizó para describir los datos a las medidas de valor mínimo, valor máximo y media aritmética o promedio. La media aritmética (\bar{x}) se define como la suma de todos los datos de la muestra (x_1, x_2, \dots, x_n) dividida entre el número total de elementos en la muestra (n):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Por lo tanto, todas las observaciones no tienen la misma influencia sobre la media. Una observación atípica, ya sea alta o baja, tiene una influencia mucho mayor en la media general (\bar{x}) que una observación más típica (Davis, 2004).

Cálculo de medidas de dispersión o variabilidad

La varianza muestral (σ^2) y la desviación estándar muestral (σ) son las medidas clásicas de dispersión. Al igual que la media aritmética, están fuertemente influenciados por valores periféricos. Sea (x_1, x_2, \dots, x_n) una muestra de n elementos, σ se calcula utilizando los cuadrados de las desviaciones de los datos de la media aritmética $(x_i - \bar{x})^2$, de modo que los valores atípicos influyen en sus magnitudes incluso más que en la media. Su fórmula es la siguiente (Helsel & Hirsch, 2020):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Para este trabajo se seleccionó a la desviación estándar como primera determinación de variabilidad en las muestras.

El percentil es una medida de posición no central. Los percentiles Q_i son los 99 puntos que dividen una serie de datos ordenada en 100 partes iguales, es decir, que contienen el mismo número de elementos cada una. Sea (x_1, x_2, \dots, x_n) una muestra de n elementos. El percentil Q_i se calcula mediante la fórmula siguiente (Crabtree, 1987):

$$Q_i = X_{\frac{(n+1) \cdot i}{100}}$$

El rango intercuartílico (IQR) es la medida resistente de dispersión más utilizada. Mide el rango del 50 por ciento central de los datos y no está influenciado en absoluto por el 25 por ciento en ninguno de los extremos. El IQR se define como el percentil 75% menos el percentil 25% (Helsel & Hirsch, 2020).

$$IQR = Q_3 - Q_1 = Q_{75\%} - Q_{25\%}$$

Una medida más de la variabilidad es el coeficiente de variación (CV) y se define como la desviación estándar de la muestra dividida por la media de la muestra. Es adimensional y puede ser muy útil para caracterizar el grado de variabilidad en los conjuntos de datos. Es atractivo como herramienta estadística porque aparentemente permite la comparación de variables libres de efectos de escala, sin embargo, tiene un significado apropiado sólo si los datos alcanzan la escala de razón (Brown, 1998).

$$CV(\%) = \frac{100 \cdot \sigma}{\bar{x}}$$

Cálculo de medida de asimetría

El coeficiente de asimetría (g) es la medida de asimetría que se utiliza con más frecuencia. En términos estadísticos, es el tercer momento centralizado (el momento generalmente se define como la suma de los valores de los datos elevados a una potencia específica) dividido por el cubo de la desviación estándar (donde la media y la varianza son el primer y segundo momento, respectivamente). Su fórmula es la siguiente (Veilleux, 2019):

$$g = \frac{n}{(n-1)(n-2)} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \right)^3$$

La tabla 7.3 muestra los resultados numéricos de la aplicación de las diferentes medidas de análisis estadístico:

Tabla 7.3 Análisis estadístico de las muestras, cálculo de medidas de tendencia central, dispersión y asimetría (elaboración propia).

Laguna	Estadística	T [°C]	pH	CE [μS/cm]	Na ⁺ [mg/L]	NH ₄ ⁺ [mg/L]	K ⁺ [mg/L]	Ca ²⁺ [mg/L]	Mg ²⁺ [mg/L]	HCO ₃ ⁻ [mg/L]	Cl [mg/L]	NO ₃ ⁻ [mg/L]	SO ₄ ²⁻ [mg/L]	N _{total} [mg/L]	P _{total} [mg/L]	C _{total} [mg/L]	C _{inorgánico} [mg/L]	C _{orgánico} [mg/L]
Tzisco	Mínimo	21.80	8.50	214.00	1.72	0.01	0.58	22.90	13.69	141.06	0.01	0.01	0.10	1.36	6.06	20.00	1.36	6.14
	Máximo	25.00	8.80	221.00	3.48	0.31	0.95	26.10	15.30	161.96	0.01	0.01	1.16	23.05	27.79	33.45	23.00	27.98
	Media aritmética	22.72	8.63	217.38	2.05	0.05	0.71	24.65	14.51	148.39	0.01	0.01	0.40	10.08	19.16	28.67	10.18	18.50
	Desviación estándar	0.76	0.09	2.19	0.42	0.08	0.12	0.82	0.35	5.88	0.00	0.00	0.42	10.01	9.40	2.86	9.96	9.06
	Coefficiente variación	3%	1%	1%	20%	171%	16%	3%	2%	4%	0%	0%	105%	99%	49%	10%	98%	49%
	Percentil 25%	22.25	8.60	216.00	1.80	0.01	0.63	24.04	14.35	142.79	0.01	0.01	0.10	2.16	7.08	28.54	2.18	7.03
	Percentil 75%	22.88	8.70	219.00	2.16	0.06	0.81	25.36	14.67	152.66	0.01	0.01	0.85	22.40	26.92	29.94	22.49	26.08
	Rango intercuartil	0.63	0.10	3.00	0.36	0.05	0.18	1.32	0.32	9.87	0.00	0.00	0.75	20.24	19.84	1.40	20.31	19.05
Coef. asimetría	1.80	0.14	0.37	2.97	2.57	1.05	-0.26	-0.04	0.66	-	-	0.82	0.56	-0.57	-1.86	0.55	-0.47	
Montebello	Mínimo	22.10	7.90	161.00	1.43	0.01	0.35	16.51	7.54	102.49	0.01	0.01	0.10	0.12	1.81E-03	20.79	1.52	18.10
	Máximo	22.80	8.30	164.00	1.85	0.16	0.60	19.68	10.44	117.78	0.57	0.01	0.73	0.57	0.02	26.95	2.69	24.75
	Media aritmética	22.35	8.15	163.00	1.66	0.08	0.48	18.17	9.09	112.50	0.15	0.01	0.26	0.33	0.01	23.37	2.24	21.12
	Desviación estándar	0.33	0.17	1.41	0.18	0.08	0.10	1.60	1.51	7.11	0.28	0.00	0.31	0.22	0.01	3.00	0.53	2.95
	Coefficiente variación	1%	2%	1%	11%	103%	21%	9%	17%	6%	187%	0%	122%	67%	87%	13%	24%	14%
	Percentil 25%	22.10	7.98	161.50	1.47	0.01	0.38	16.65	7.67	104.96	0.01	0.01	0.10	0.13	0.00	20.84	1.69	18.45
	Percentil 75%	22.70	8.28	164.00	1.82	0.15	0.57	19.61	10.41	117.67	0.43	0.01	0.57	0.54	0.01	26.39	2.66	24.10
	Rango intercuartil	0.60	0.30	2.50	0.35	0.14	0.19	2.95	2.74	12.71	0.42	0.00	0.47	0.41	0.01	5.55	0.97	5.65
Coef. asimetría	1.10	-1.54	-1.41	-0.44	0.25	-0.64	-0.09	-0.10	-1.37	2.00	-	2.00	0.21	1.45	0.45	-1.19	0.44	
Cinco Lagos	Mínimo	22.00	8.46	170.00	1.56	0.01	0.42	19.52	12.36	122.88	0.01	0.01	0.10	0.14	3.09E-03	23.64	1.80	19.51
	Máximo	24.10	8.55	180.00	1.75	0.23	0.53	23.25	12.80	131.00	0.70	0.01	2.43	0.31	0.19	25.97	4.17	23.86
	Media aritmética	23.32	8.51	174.80	1.62	0.08	0.47	20.88	12.54	126.41	0.15	0.01	0.82	0.23	0.04	24.57	2.59	21.97
	Desviación estándar	0.79	0.03	4.15	0.07	0.10	0.04	1.47	0.21	3.32	0.31	0.00	0.95	0.07	0.08	1.25	0.92	1.76
	Coefficiente variación	3%	0%	2%	5%	123%	9%	7%	2%	3%	208%	0%	116%	29%	186%	5%	35%	8%
	Percentil 25%	22.70	8.48	171.00	1.57	0.01	0.44	19.71	12.36	123.17	0.01	0.01	0.10	0.16	0.00	23.65	1.95	20.35
	Percentil 75%	23.85	8.54	179.00	1.69	0.20	0.52	22.22	12.76	129.29	0.36	0.01	1.61	0.29	0.10	25.93	3.31	23.66
	Rango intercuartil	1.15	0.05	8.00	0.12	0.19	0.08	2.52	0.40	6.12	0.35	0.00	1.51	0.13	0.10	2.29	1.36	3.31
Coef. asimetría	-1.55	-0.12	0.24	1.61	0.80	0.03	1.28	0.57	0.34	2.24	-	1.63	0.01	2.23	0.61	1.75	-0.41	
Pojoj	Mínimo	21.80	8.40	178.00	1.52	0.01	0.35	16.67	10.05	110.76	0.01	0.01	0.10	0.19	4.51E-03	22.26	1.66	3.96
	Máximo	22.70	8.55	180.00	1.75	0.11	0.62	20.58	12.66	121.98	0.56	0.01	1.55	0.51	0.10	25.44	18.85	23.78
	Media aritmética	22.20	8.49	178.50	1.61	0.04	0.44	18.98	11.66	114.64	0.15	0.01	0.62	0.28	0.05	23.98	6.20	17.77
	Desviación estándar	0.37	0.06	1.00	0.11	0.05	0.13	1.80	1.24	4.99	0.28	0.00	0.69	0.15	0.04	1.68	8.43	9.35
	Coefficiente variación	2%	1%	1%	7%	143%	29%	9%	11%	4%	186%	0%	111%	54%	93%	7%	136%	53%
	Percentil 25%	21.88	8.43	178.00	1.52	0.01	0.35	17.12	10.37	111.29	0.01	0.01	0.10	0.19	0.01	22.40	1.78	7.99
	Percentil 75%	22.58	8.54	179.50	1.72	0.09	0.57	20.49	12.65	119.72	0.42	0.01	1.34	0.43	0.09	25.43	14.68	23.65
	Rango intercuartil	0.70	0.11	1.50	0.20	0.08	0.22	3.38	2.28	8.43	0.41	0.00	1.24	0.24	0.08	3.03	12.90	15.66
Coef. asimetría	0.76	-1.13	2.00	1.15	2.00	1.73	-0.74	-0.81	1.74	2.00	-	1.10	1.96	0.60	-0.09	2.00	-1.83	

Analizando de manera íntegra los cálculos de las diferentes medidas calculadas y considerando el valor correspondiente a las medidas de dispersión, podemos observar la presencia de valores atípicos. A continuación, se describen causas o posibles causas de la variación significativa de los parámetros en el conteo de datos:

- Para los valores mínimos de NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}

Los equipos de medición utilizados en la determinación de estos componentes tienen un límite de detección/cuantificación mínimo y máximo establecido, en donde cantidades mayores o menores a este valor presentes no serán detectados o tendrán un valor predeterminado por la misma resolución del instrumento (Baird et al., 2017). Estos valores no son tomados en cuenta, dado que no representan mediciones confiables.

- Para los valores mayores al 30% del coeficiente de variación

Un CV superior al 30 por ciento suele ser indicativo de problemas en los datos o de que el experimento está fuera de control. Las variaciones con una media aritmética menor que la unidad también proporcionan resultados falsos y el coeficiente de variación será muy grande y, a menudo, sin sentido (Brown, 1998). En la tabla de resultados se observa que para los iones mayores NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} el CV se dispara porque el valor mínimo presenta la anomalía del punto anterior.

- Para coeficientes de asimetría menores que -1 o mayores a 1

El criterio de valores para el cálculo de coeficiente de asimetría o sesgo es: si el sesgo está entre -0.5 y 0.5, los datos son bastante simétricos, si el sesgo está entre -1.0 y -0.5 o entre 0.5 y 1.0, los datos están moderadamente sesgados y finalmente si el sesgo es menor que -1.0 o mayor que 1.0, los datos están muy sesgados (Helsel & Hirsch, 2020). Para este caso, los iones Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- presentan un sesgo alto o moderado hacia la derecha en su mayoría, mientras que los restantes NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} no se analizan por los 2 problemas anteriores que presentan.

Simplificación de muestras

Para efectuar el desarrollo de la modelación inversa, es necesario simplificar el número de muestras al menos a 1 representativa por cada cuerpo de agua con el objetivo de reducir el número de soluciones y englobar la mayor cantidad de información en un solo modelo inverso. Para efectuar la reducción de muestras se determinó el uso de la media aritmética como valor representativo de los parámetros de cada cuerpo de agua por las siguientes razones:

- El uso de la media aritmética como una medida de tendencia central sensible nos permite tomar en cuenta los valores atípicos de las muestras los cuales no deben descartarse hasta no tener la suficiente evidencia para hacerlo.

- Los resultados del coeficiente de variación (CV) indican que para todos los iones mayores (a excepción de NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}) la variabilidad es poca y se pueden agrupar sin perder información relevante.
- El rango intercuartil para la mayoría de los iones indica un valor de amplitud bajo que coincide con el CV indicando la agrupación de los valores en el centro de la distribución.

La simplificación de muestras se observa en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4 Muestras representativas o simplificadas de cada cuerpo de agua (elaboración propia).

Laguna	T [°C]	pH	CE [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Na^+ [mg/L]	NH_4^+ [mg/L]	K^+ [mg/L]	Ca^{2+} [mg/L]	Mg^{2+} [mg/L]	HCO_3^- [mg/L]	Cl [mg/L]	NO_3^- [mg/L]	SO_4^{2-} [mg/L]	N_{total} [mg/L]	P_{total} [mg/L]	C_{total} [mg/L]	$\text{C}_{\text{inorgánico}}$ [mg/L]	$\text{C}_{\text{orgánico}}$ [mg/L]
Tzisco	22.72	8.63	217.38	2.05	0.05	0.71	24.65	14.51	148.39	0.01	0.01	0.40	10.08	19.16	28.67	10.18	18.50
Montebello	22.35	8.15	163.00	1.66	0.08	0.48	18.17	9.09	112.50	0.15	0.01	0.26	0.33	0.01	23.37	2.24	21.12
Cinco Lagos	23.32	8.51	174.80	1.62	0.08	0.47	20.88	12.54	126.41	0.15	0.01	0.82	0.23	0.04	24.57	2.59	21.97
Pojoi	22.20	8.49	178.50	1.61	0.04	0.44	18.98	11.66	114.64	0.15	0.01	0.62	0.28	0.05	23.98	6.20	17.77

Posterior a la simplificación de muestras, otra información relevante de obtener es la estimación de minerales en las muestras finales (o “phases” como lo define el programa), para ello se ejecuta en el programa un análisis de las muestras simplificadas en donde, con la introducción de parámetros fisicoquímicos de las mismas, el software determina los posibles minerales que pueden estar presentes en ella y su estado (disolución-precipitación) mediante sus índices de saturación (Tabla 7.5).

Tabla 7.5 Índices de saturación de minerales presentes en las muestras representativas (elaboración propia).

Composición	Laguna	Tzisco	Montebello	Cinco Lagos	Pojoi
	Fase	Índice de saturación			
CaSO_4	Anhidrita	-4.64	-4.91	-4.37	-4.54
CaCO_3	Aragonita	0.57	-0.11	0.34	0.23
CaCO_3	Calcita	0.71	0.03	0.49	0.37
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomita	1.54	0.11	1.09	0.88
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Yeso	-4.31	-4.58	-4.05	-4.20
NaCl	Halita	-12.22	-11.13	-11.15	-11.16
KCl	Silvita	-12.23	-11.22	-11.24	-11.27

La predicción del programa coincide con el análisis de sitio y la bibliografía consultada para los minerales principales (dolomita-calcita) y nos dice que, para todos los cuerpos de agua analizados, los índices de saturación se comportan de manera similar. Los valores indican un equilibrio en fase acuosa para los minerales aragonita-calcita-dolomita, mientras los demás restantes: aragonita, yeso, halita y silvita se encuentran de forma subsaturada y están disolviéndose.

Análisis gráfico

Con las muestras simplificadas se procedió a realizar el diagrama de Piper con ayuda del software Grapher® versión 17.3.454 (Figura 7.4):

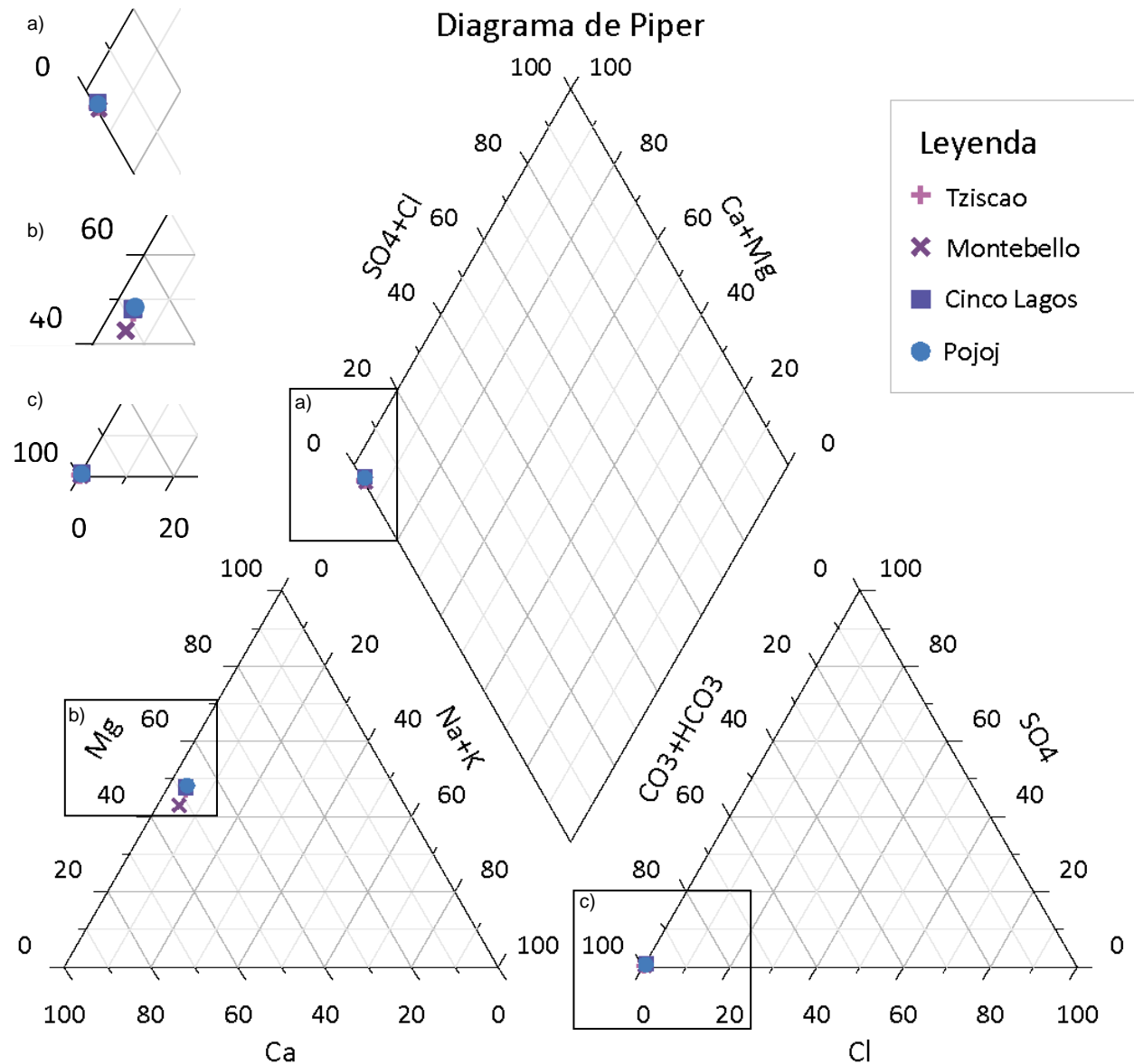


Figura 7.4 Diagrama de Piper de los 4 cuerpos de agua distintos (elaboración propia).

La distribución de puntos para los 4 cuerpos de agua distintos indica que todos son del mismo tipo (cálcico-magnésicas bicarbonatadas) donde la variación más significativa ocurre en los iones calcio y magnesio. Con el objetivo de visualizar mejor las variaciones, se realizó el diagrama de Stiff para las muestras como se observa en la Figura 7.5:

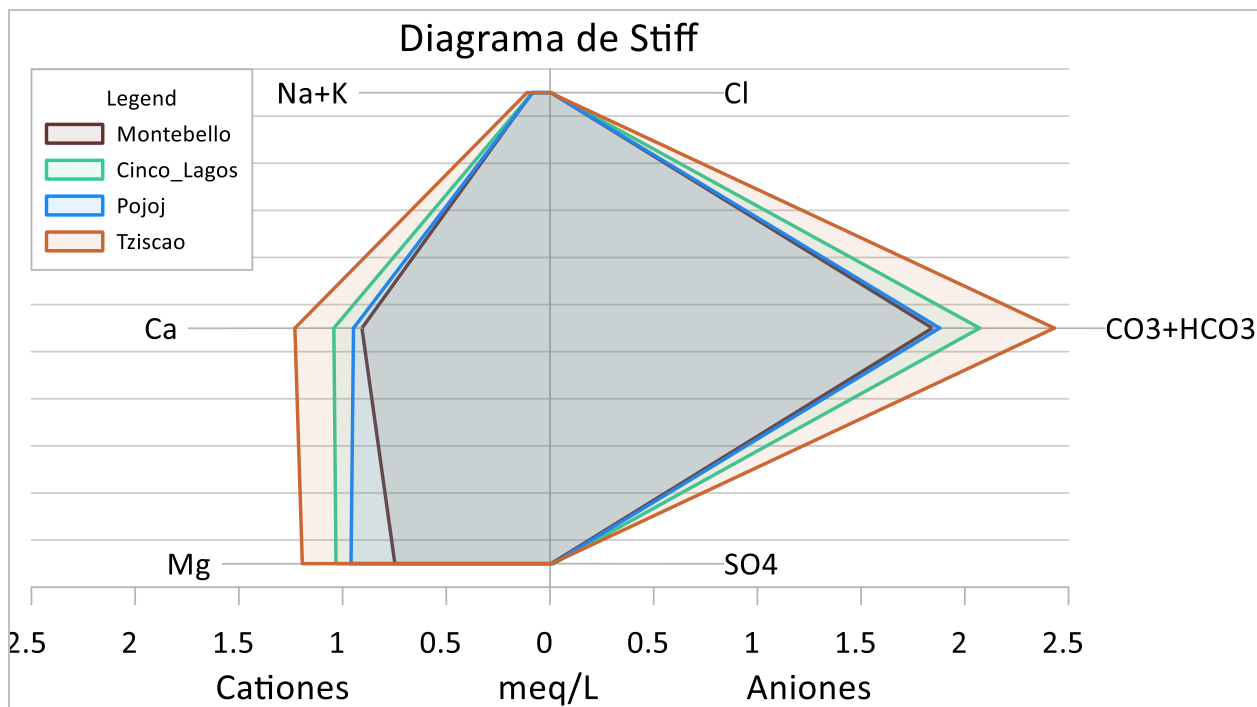


Figura 7.5 Diagrama de Stiff de los 4 cuerpos de agua distintos (elaboración propia).

El diagrama de Stiff confirma una mayor composición de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- .

De manera complementaria, es útil realizar el cálculo de las relaciones o índices hidrogeoquímicos con el objetivo de complementar la información de las modelaciones inversas (Tabla. 7.6).

Tabla 7.6 Índices hidrogeoquímicos de las muestras representativas (elaboración propia).

Laguna	Índices hidrogeoquímicos					
	rNa/rCl	rMg/rCa	rCl/rHCO3	rSO4/rCl	ICB	Kr
Tzisco	316.14	0.97	0.0001	29.58	-391.30	2.70
Montebello	17.03	0.82	0.0023	1.26	-19.49	1.76
Cinco Lagos	16.90	0.99	0.0020	4.10	-19.33	2.11
Pojoj	16.79	1.01	0.0022	3.08	-18.97	1.83

Los resultados de las relaciones hidrogeoquímicas indican un agua superficial/continental (cuerpos de agua permanentes que se encuentra sobre o debajo de la superficie de la Tierra, alejados de las zonas costeras) con intercambio iónico muy activo, ubicados en terrenos ricos en silicatos magnésicos como gabros y basaltos, con la posible presencia de intrusión marina. El índice de cambio de bases muestra que los terrenos donde se ubican los cuerpos de agua están formados por rocas plutónicas/volcánicas lo cual coincide con la relación rMg/rCa.

7.4 Procesamiento y análisis de los resultados de la modelación

La introducción de las muestras finales procesadas mediante el análisis estadístico en el programa PHREEQC se hace por medio de comandos de manera ordenada en la interfaz gráfica, tal y como se describe en el capítulo 5 subtema 5.5. Las composiciones de las soluciones se introdujeron a la interfaz por parejas en unidades de mg/L a excepción del pH (adimensional), en donde la muestra número 1 (Tzisco) se mantuvo fija y las demás cambiaron para realizar los flujos de modelación en dirección al lago principal. La incertidumbre de los modelos es evaluada mediante prueba y error, partiendo desde el límite máximo recomendado por el programa para una solución real (5%) y el valor mínimo que hace que el programa tenga solución.

Los minerales presentes a considerar en la evaluación del modelo fueron los que el programa determinó en función a la composición de las muestras analizadas individualmente y que están presentes en todas las muestras (dada la similitud en composición de las mismas). Los procesos de disolución-precipitación de los minerales (o “phases” como lo denomina el software) no se definieron en el modelo para no limitar la cantidad de resultados posibles y porque la información disponible del sitio y experimental no fue suficiente para definirlos. Las especies a balancear en la modelación fueron todas las especies determinadas en el análisis experimental a excepción de los nitratos (NO_3^-) con alias N(+5) en el programa debido a que para todas las muestras es un valor constante.

La ejecución de los modelos se desarrolló con el siguiente orden:

1. Modelo inverso Montebello – Tzisco (Tabla 7.7).
Incertidumbre utilizada: 3.5%.

Tabla 7.7 Resultados del primer modelo inverso, 2 soluciones (elaboración propia).

	Modelo 1	Modelo 2
Fases	Transferencia molar de fase (mol/kg agua)	
Amm	-2.731×10^{-6}	-2.731×10^{-6}
Anhidrita	8.422	8.422
Aragonita	NA	-1.006×10^{-4}
Calcita	-1.006×10^{-4}	NA
Dolomita	1.005×10^{-4}	1.005×10^{-4}
Yeso	-8.422	-8.422
Halita	-7.287×10^{-6}	-7.287×10^{-6}
Silvita	2.054×10^{-6}	2.054×10^{-6}
Suma delta Incertidumbre	6.473	6.473

2. Modelo inverso Cinco Lagos – Tzisco (Tabla 7.8).
Incertidumbre utilizada: 5.0%.

Tabla 7.8 Resultados del segundo modelo inverso, 6 soluciones (elaboración propia).

	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6
Fases	Transferencia molar de fase (mol/kg agua)					
Amm	-3.666x10 ⁻⁶	-3.138x10 ⁻⁶	-3.138x10 ⁻⁶	-3.666x10 ⁻⁶	-3.138x10 ⁻⁶	-3.666x10 ⁻⁶
Anhidrita	10.11	6.962	6.962	10.11	6.962	10.11
Aragonita	1.810x10 ⁻⁵	NA	-3.034x10 ⁻⁵	NA	NA	NA
Calcita	NA	NA	NA	1.819x10 ⁻⁵	-3.034x10 ⁻⁵	NA
Dolomita	-1.066x10 ⁻⁴	NA	NA	-1.066x10 ⁻⁴	NA	-1.066x10 ⁻⁴
Yeso	-10.11	-6.962	-6.962	-10.11	-6.962	-10.11
Halita	-7.096x10 ⁻⁶	-7.994x10 ⁻⁶	-7.994x10 ⁻⁶	-7.096x10 ⁻⁶	-7.994x10 ⁻⁶	-7.096x10 ⁻⁶
Silvita	1.683x10 ⁻⁶	3.053x10 ⁻⁶	3.053x10 ⁻⁶	1.683x10 ⁻⁶	3.053x10 ⁻⁶	1.683x10 ⁻⁶
Suma delta Incertidumbre	3.147	7.251	5.995	3.147	5.995	3.307

3. Modelo inverso Pojoj – Tzisco (Tabla 7.9).
Incertidumbre utilizada: 2.5%.

Tabla 7.9 Resultados del tercer modelo inverso, 2 soluciones (elaboración propia).

	Modelo 1	Modelo 2
Fases	Transferencia molar de fase (mol/kg agua)	
Amm	-2.109x10 ⁻⁸	-2.109x10 ⁻⁸
Anhidrita	10.87	10.87
Aragonita	1.540x10 ⁻⁵	NA
Calcita	NA	1.540x10 ⁻⁵
Dolomita	-5.447x10 ⁻⁵	-5.447x10 ⁻⁵
Yeso	-10.87	-10.87
Halita	-8.091x10 ⁻⁶	-8.091x10 ⁻⁶
Silvita	2.583x10 ⁻⁶	2.583x10 ⁻⁶
Suma delta Incertidumbre	7.038	7.038

De los valores determinados por el algoritmo de solución procesado con el software, los positivos indican una disolución y los negativos una precipitación.

Para el primer modelo inverso “Montebello – Tzisco”, determinado con una incertidumbre del 3.5% se obtienen 2 soluciones, los cuales presentan los mismos valores de transferencias molares, pero difieren en las fases minerales presentes, el modelo de solución #1 no tiene presente la fase aragonita, mientras que el modelo de solución #2 no tiene presente a la fase calcita. La aragonita y la calcita tienen la misma fórmula química, CaCO_3 , pero sus átomos están apilados en diferentes configuraciones (son polimorfos).

La calcita es más estable en general que la aragonita, aunque a medida que cambian las temperaturas y las presiones, uno de los dos minerales puede convertirse en el otro. En condiciones superficiales, la aragonita se convierte espontáneamente en calcita con el tiempo geológico, pero a presiones más altas, la aragonita, el más denso de los dos, es la estructura preferida (Curl, 1962).

Relacionando estos resultados con el análisis de sitio y los trabajos de Palomino et al. (2016) y Durán, et al. (2014) descritos en el capítulo 6, los mapas de las unidades geomorfológicas indican la presencia de calcita-dolomita predominante para los cuerpos de interés, lo que indica que el modelo que mejor describe al sitio es el de la solución #1.

Entonces, durante el trayecto establecido los minerales o compuestos como el ion amonio, la calcita y la halita se encuentran de forma poco saturada ($<1 \times 10^{-3}$ mol/kg agua) y precipitando (inclusive lo hacen en tan baja proporción que se puede interpretar como un equilibrio), aunque no de la misma forma que el yeso (-8.422 mol/kg agua) el cual está precipitando en gran medida. Por otro lado, la dolomita y la silvita están disolviéndose en baja proporción (casi equilibrio), mientras que la anhidrita lo hace en mayor medida, cabe mencionar que la anhidrita es la forma deshidratada del yeso, por lo cual es probable que se encuentre hidratándose.

No se presentan reacciones de óxido reducción por la ausencia de fases con cambios en los estados de valencia en la transferencia molar de las especies del nitrógeno, cloro o azufre, aparte de la baja concentración presente en las muestras.

En el segundo modelo inverso “Cinco Lagos – Tzisco”, determinado con una incertidumbre del 5.0% y con 6 soluciones encontradas, al igual que el primer modelo inverso, las transferencias molares de fase mantienen sus valores constantes para cada solución, mientras el cambio significativo se hace en los minerales presentes para alcanzar el equilibrio. Usando el mismo razonamiento anterior sobre el sitio y estabilidad mineral, los modelos de solución #1, #2, #3 y #6 se descartan por la ausencia de calcita por sobre aragonita, mientras que el modelo #5 se descarta por la ausencia de dolomita, siendo el modelo de solución número #4 el más acertado y con menor error en la computación. En esta solución, las especies se comportan de la siguiente manera: el ion amonio, la dolomita y la halita se encuentran en proceso de precipitación mínima

(casi equilibrio) mientras que el yeso lo hace en mayor proporción y los minerales anhidrita, calcita y silvita en proceso de disolución.

Para el tercer y último modelo inverso “Pojoj- Tzisco”, determinado con una incertidumbre del 2.5% se obtienen 2 soluciones, muy similar al primer modelo, se elige la opción que mantiene las especies mineralógicas del sitio seleccionando a la solución #2 como la más acertada en donde ocurren las mismas especificaciones que los dos modelos anteriores. Así entonces, de todas las soluciones determinadas por el programa para los 3 diferentes modelos inversos, las soluciones más adecuadas se muestran a continuación en la Tabla 7.10:

Tabla 7.10 Soluciones más probables para cada modelo inverso (elaboración propia).

Modelos finales			
	Modelo inverso 1 “Montebello → Tzisco”	Modelo inverso 2 “Cinco Lagos → Tzisco”	Modelo inverso 3 “Pojoj → Tzisco”
Fases	Transferencia molar de fase (mol/kg agua)		
Amm	-2.731×10^{-6}	-3.666×10^{-6}	-2.109×10^{-8}
Anhidrita	8.422	10.11	10.87
Aragonita	NA	NA	NA
Calcita	-1.006×10^{-4}	1.819×10^{-5}	1.540×10^{-5}
Dolomita	1.005×10^{-4}	-1.066×10^{-4}	-5.447×10^{-5}
Yeso	-8.422	-10.11	-10.87
Halita	-7.287×10^{-6}	-7.096×10^{-6}	-8.091×10^{-6}
Silvita	2.054×10^{-6}	1.683×10^{-6}	2.583×10^{-6}
Suma delta Incertidumbre	6.473	3.147	7.038

7.5 Discusión de resultados

Como se mencionó en el capítulo 6, la dirección o trayectoria de flujo en las modelaciones se fundamenta por dos principales razones: la primera es el análisis de sitio donde el mapa de relieve kárstico del sitio y geomorfológico confirma la presencia de cavidades subterráneas predominantes en forma de dolinas y uvalas en las cuales se produce gran infiltración y son susceptibles de formar uniones tanto superficiales como subterráneas en función a la proximidad de las mismas. La segunda es por el análisis estadístico de las muestras experimentales y resultados de las modelaciones inversas entre diferentes cuerpos de agua, los cuales indican que existe gran similitud en la composición de ciertos iones presentes, así como en los fenómenos hidrogeoquímicos que ocurren en los mismos.

Analizadas las muestras individualmente en el programa, la predicción de los minerales presentes que realiza el software en función a la composición de las muestras simplificadas del análisis estadístico, resulta concordar con el mapa geológico de la zona en sus principales minerales; calcita, dolomita y yeso en donde los resultados de las modelaciones inversas finales indican la factibilidad de que, partiendo de los cuerpos de agua Montebello, Cinco Lagos y Pojoj con trayectoria al cuerpo de agua principal Tzisco, se alcancen las condiciones de equilibrio (composición) con una serie de reacciones de precipitación – disolución que involucran principalmente la disolución de silvita y precipitación de halita con valores de transferencia molar de fase cercanos al equilibrio ($\pm 4 \times 10^{-6}$ mol/kg agua), así como la hidratación y conversión de anhidrita a yeso para su posterior disolución y precipitación (± 9 mol/kg agua). La calcita y dolomita predominan en la zona, pero no juegan un papel significativo en las reacciones en fase acuosa, y se diferencian en las trayectorias de lagos. Todo lo anterior determinado mediante el software PHREEQC con un error menor al 5%.

De acuerdo con los resultados obtenidos del análisis gráfico, las muestras de todos los cuerpos de agua presentan la misma clasificación de aguas tipo cálcico-magnésicas-bicarbonatadas, con un grado de mineralización relativamente bajo y de acuerdo con el cálculo de las relaciones hidrogeoquímicas, la zona se define como de agua superficial/continental con intercambio iónico muy activo, que circulan en terrenos dolomíticos o rocas serpentinitas (silicatos magnésicos, especialmente olivino, piroxenos y anfíboles), con baja contaminación antropogénica o "no explotadas" pero si con sugerencia de intrusión marina.

Es importante remarcar que la composición química puede variar por consecuencia de la actividad antropogénica, sobre el cual el agua ejerce un proceso de auto remediación, que tiene un impacto en la cantidad y tipo de las reacciones químicas del agua en contacto con el medio hidrogeológico, aunque todas las muestras tomadas en una zona de flujo suelen corresponder a un mismo momento en el tiempo, las diferencias en las concentraciones pueden corresponder en parte a variaciones temporales como la estación del año cuando se toma la muestra y no a reacciones de disolución – precipitación de minerales.

Para este trabajo se considera que las condiciones de flujo, temperatura y presión no varían significativamente entre los diferentes cuerpos de agua delimitados por la zona de estudio y se comprueban en el análisis estadístico del mismo.

Se puede entonces, con base en los resultados del tratamiento estadístico de datos experimentales, cálculo de índices hidrogeoquímicos, representaciones gráficas y las modelaciones inversas decir que:

- El lago Tzisco presenta mayor concentración de fósforo y nitrógeno a comparación de los demás cuerpos de agua (aproximadamente 10,000 veces más fósforo y 100 veces más nitrógeno que los otros cuerpos).
- Valores de dispersión estadística sugieren la división de las muestras experimentales de los lagos en diferentes zonas de interés usando como clasificación a parámetros como el fósforo, nitrógeno y carbono.
- Todos los cuerpos de agua mantienen una concentración de carbono total similar, sin embargo, existe una anomalía en el comportamiento de los lagos Tzisco y Pojoj, donde valores atípicos sugieren la presencia de zonas de distintas concentraciones dentro del mismo cuerpo de agua.
- Todos los cuerpos de agua tienen una clasificación de tipo cálcico-magnésicas bicarbonatadas.
- Ocurre la disolución del mineral silvita en baja proporción ($<1 \times 10^{-5}$ mol/kg agua).
- Ocurre la precipitación del mineral halita en baja proporción ($<1 \times 10^{-5}$ mol/kg agua).
- Los minerales anhidrita y yeso son los de mayor actividad en fase acuosa, en donde ocurre el siguiente proceso: hidratación de anhidrita, conversión en yeso, disolución del yeso y precipitación del mismo. Domina la precipitación del yeso.
- Existe un equilibrio de los fenómenos de disolución-precipitación para las especies minerales halita, silvita, dolomita, calcita y amonio.

Capítulo 8 Conclusiones y recomendaciones

Los procesos hidrogeoquímicos presentes en el Lago de Tzisco se estimaron e identificaron mediante modelación inversa en el software PHREEQC, encontrándose que, para las trayectorias Montebello→Tzisco (modelo 1), Cinco Lagos→Tzisco (modelo 2) y Pojoj→Tzisco (modelo 3) los principales procesos que ocurren en fase acuosa son predominantemente la disolución de silvita y precipitación de halita en baja proporción o equilibrio, así como la hidratación y conversión de anhidrita a yeso para su posterior disolución y precipitación en mayor proporción. Se presenta una diferenciación para los minerales calcita y dolomita donde para el modelo 1, la calcita precipita y la dolomita se disuelve y para los modelos 2 y 3 ocurren los procesos inversos casi en las mismas proporciones. Los resultados fisicoquímicos indican un aumento en la concentración de nitrógeno y fósforo en gran medida como para suponer fuentes antropogénicas mientras que la composición geológica del trayecto, así como el aumento en los valores de pH y conductividad eléctrica son indicadores del aumento en la concentración de iones Ca^+ , Mg^{2+} y HCO_3^- durante su recorrido.

Previamente se realizó la correspondiente investigación bibliográfica en diversas fuentes electrónicas sobre los procesos hidrogeoquímicos concernientes al sitio de estudio, tomando como referencia artículos y reportes que describieran la distribución hidrológica y composición geológica del mismo, encontrándose que coinciden con la misma estructura de relieve exokárstico de tipo dolinas-uvalas-poljes, geología de tipo dolomita-calcita y edafología tipo litosoles y rendzinas.

Se sistematizó la información experimental de las muestras de los diferentes cuerpos de agua mediante diversas técnicas de comprobación de datos, desarrollando un análisis estadístico de comparación por medio de medidas de tendencia central, dispersión y simetría para su correcta simplificación, seleccionando a la media aritmética como medida representativa de las muestras dadas sus propiedades y ventajas. Se desarrolló la propuesta del modelo teórico hidrogeoquímico relacionando las condiciones de flujo, relieve y geología del sitio, estableciendo un flujo subterráneo con dirección preferencial NO-SE, siguiendo los bajos topográficos de la cuenca así como las condiciones y parámetros del modelo inverso, definiéndose a la incertidumbre, minerales, fases y especies de balance, donde la solución que mejor coincidía con la descripción del sitio fue seleccionada como la más apropiada, tomando en consideración el cálculo del error e incertidumbre asociados.

Se recomienda la realización de una exploración y determinación de flujo subterráneo en la zona de estudio que permita esclarecer las conexiones que existen entre estos cuerpos de agua, así como un monitoreo continuo de los parámetros fisicoquímicos expuestos en este trabajo para ejecutar la validación de datos del modelo y así poder complementar su desarrollo a través del tiempo.

Referencias bibliográficas

- Alba, E. M., García, K. C. & Ureña C. D. (1999). *Centro Ecoturístico para el Parque Nacional Lagos de Montebello: Circuito de los Lagos Agua Tinta, Esmeralda, Encantada, Ensueño y Bosque Azul*. Universidad Autónoma de Chiapas. México.
- Albarède, F. (2009). *Geochemistry: An Introduction*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Alcocer, J. (2017). *Estimación del estado trófico de 18 lagos del Parque Nacional "Lagunas de Montebello", Chiapas*. México.
- Appelo, C. A. J. & Postma D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2a ed. A.A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands a member of Taylor & Francis Group plc.
- Arriaga, L., V. Aguilar, J. Alcocer (2002). "Aguas continentales y diversidad biológica de México". Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, México.
- Baird, R.B., Eaton, A.D. and Rice, E.W., Eds. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23rd Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington D.C.
- Bethke, C. M. (2008). *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*. New York: Cambridge University Press.
- Boschetti, T. (2011). *Application of brine differentiation and Langelier–Ludwig plots to fresh-to-brine waters from sedimentary basins: Diagnostic potentials and limits*. Journal of Geochemical Exploration.
- Brewer, P. G. & Riley, J.P., (1966). *The automatic determination of silicate-silicon in natural waters with special reference to seawater*. Analytica. Chim. Acta, 35:P. 514-519.
- Brezonik, P.L., & Arnold, W.A. (2011). *Water Chemistry: An Introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems*.
- Boyd, C. E. (2000). *Water quality: An introduction*. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers.
- Brown, C.E. (1998). *Coefficient of Variation*. In: *Applied Multivariate Statistics in Geohydrology and Related Sciences*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Bustamante, E. A. (2017). *Identificación de procesos hidrogeoquímicos aplicando modelación inversa en el acuífero Soconusco, Chiapas*.
- Castro, R. P., Ávila, J. P., Sansores, A. C. & Moguel, C. Z. (2015). *Modelación geoquímica inversa en el anillo de cenotes del estado de Yucatán*. Universidad Autónoma de Chiapas. México.
- Chang, R. & Goldsby, K. (2012). *Chemistry*. 11th ed. New York: McGraw-Hill Education.

- Charlton, S.R. & Parkhurst, D.L. (2011). *Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages: Computers and Geosciences*.
- Charlton, S.R. & Parkhurst, D.L. (2002). *PHREEQC—A graphical user interface to the geochemical model PHREEQC*. U.S. Geological Survey Fact Sheet.
- Chen Z. (1995). *Advancements of hydrogeochemical modeling*. Advances in Earth Science.
- CONANP (2007). *Programa de conservación y manejo: Parque Nacional Lagunas de Montebello, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México*.
- Crabtree, R.W., Cluckie, I.D., & Forster, C.F. (1987). *Percentile estimation for water quality data*. Water Research.
- Cornejo, J.G., Esparza, M.H., Serrano, M.C.D., Infante, A.F., Singh, M.M. (2013) *Química ambiental*. McGraw-Hill Interamericana
- Crawford, J. (1999). *Geochemical Modelling – A Review of Current Capabilities and Future Directions*, SNV Report 262. Stockholm.
- Curl, R. (1962). *The Aragonite-Calcite Problem*. Bull. Nat. Speleological Soc.
- Custodio, E., & Llamas, M. (2001). *Hidrología subterránea*. Ediciones Omega S.A. Barcelona.
- Dassargues, A. (2019). *Hydrogeology: groundwater science and engineering*. First Edition. Taylor & Francis.
- Davis, J.C. (2004). *Statistics and data analysis in geology*. New York, John Wiley & Sons.
- Davie, T. (2018). *Fundamentals of hydrology*. Abingdon, England. Routledge.
- Domenico, P. A. & Schwartz F. W. (1997) *Physical and chemical hydrogeology*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons.
- Donado, L. (1999). *Hidrogeoquímica*.
- Drever J. I. (2005). *Surface and ground water, weathering, and soils*. New York: Elsevier.
- Escalante, E.F., Rodríguez, M.G. & Gil, F.V. (2008). *Los hidrogramas y otros sistemas de representación del quimismo de las aguas*.
- Eslava, J. & Romero, M. (2000). *Clasificación climática de los Karst*. Meteorología Colombiana, Bogotá.
- Fagundo, J. C., & González, P. (2005). *Hidrogeoquímica: Química del Agua Subterránea*. Alemania: Editorial Académica Española.
- Figueruelo J. E., Dávila, M.M. (2004). *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*, Reverté
- Freeze, R. A., & Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*. Englewood Cliffs, N.J: Prentice-Hall.
- Gai, S.B. (2008). *Introducción a la hidrología*, Univ. Nacional de La Pampa, Argentina.

- Gibbs R. J. (1970). *Mechanisms controlling world water chemistry*. Science.
- González. E.C. (2003). *Parque Nacional Lagunas de Montebello*, Ficha Informativa de los Humedales de Ramsar (FIR), Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.
- Grosman, F., Sanzano, P. y Bertora, A. (2019). *Destino: La Barrancosa. Una invitación a conocer lagunas pampeanas*. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Argentina
- Helsel, D.R., Hirsch, R.M., Ryberg, K.R., Archfield, S.A., and Gilroy, E.J., (2020). *Statistical methods in water resources*. U.S. Geological Survey Techniques and Methods.
- Hem, J.D. (1985). *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Waters*. United States Geological Survey, Washington DC.
- Henry, J. G. & G. W. Heinke. (1999). *Ingeniería ambiental*. Prentice Hall Hispanoamericana.
- INEGI. (1985). *Carta Geológica. Las Margaritas. 1:250,000*. (E15-12-D15-3).
- INEGI. (2000). *Conjuntos de Datos Vectoriales Edafológicos. 1:250,000. Las Margaritas. 1: 250 000*. (E15-12, D15-3)
- INEGI. (2000). *Conjuntos de Datos Vectoriales Geológicos. Las Margaritas. 1:250,000*. (E15-12, D15-3).
- Kelter P., Mosher M., Scott A. (2008). *Chemistry: The Practical Science*. Boston: Media Enhanced Edition, Cengage Learning.
- Kotz J. C., Treichel P., Townsend J. R. (2009). *Chemistry and chemical reactivity*. Belmont: Cengage Learning.
- Lara V., C. (2000). *Uso del territorio en Tziscaco, Chiapas. Dinámica y percepción social*. ECOSUR. San Cristóbal de Las Casas, Chiapas.
- Levine, I. N. (2014). *Principios de fisicoquímica*. 6° edición. McGraw-Hill. México D.F.
- Logan, J. (2001). *Transport Modeling in Hydrogeochemical Systems*.
- López M., Romano L., Triana J. (2005). *El agua*. Universidad de las Palmas de Gran Canaria.
- Mageshkumar P. & Vennila, G. (2020). *Assessment of errors in water quality data using ion balancing methods -A case study from Cauvery River, South India*. Indian Journal of Geo-Marine Sciences.
- Manahan, S. (2007). *Introducción a la química ambiental*. Reverté S.A., México.
- Marshak, S. (2013). *Essentials of geology*. Fifth edition. New York: W.W. Norton & Company
- Martínez, E., Martínez, P., y Castaño, S. (2006). *Fundamentos de Hidrogeología*. España: Mundi-Prensa.
- Martinez, W. (2011). *Graphical user interfaces*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics.

- Merkel, B. J., & Nordstrom, D. K. (2008). *Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. Groundwater Geochemistry, Springer.
- Milán, S. (2015). *Principios de Hidrogeoquímica* (Primera ed.). México: Aqua Ediciones.
- Misra, K. C. (2012). *Introduction to geochemistry: Principles and applications*. Chichester, West Sussex: Wiley-Blackwell.
- Morán, R. J., Ramos, L. J., López, A. B., Carranco, L. S. & Santacruz, D. G. (2013). *Comportamiento hidrogeoquímico de flujos subterráneos en acuíferos cársticos fracturados, aplicando modelación inversa: Caso Huasteca Potosina*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 65(1), 71-82.
- Mosqueira, S. (2011). *Introducción a la química y el ambiente*, Publicaciones Cultural, México.
- Palomino, L., Bonifaz, R., & López-Martínez, R. (2016). *Unidades geomorfológicas de la cuenca del Río Grande de Comitán, Lagos de Montebello, Chiapas-México*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana.
- Palomino, L., Villanueva, L. A., Yann, R., Bonifaz, R. & Escolero, O. (2017). *Description of Chemical Changes in a Large Karstic System: Montebello, Mexico*. Procedia Earth and Planetary Science.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J., (2013). *Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Techniques and Methods.
- Peralta, Y., Tasil, F. & Caffè, P. (2015). *Hidrogeoquímica de sistemas geotermales en diferentes ambientes geológicos de la provincia de Jujuy, Argentina*. XIV Congreso Geológico Chileno.
- Porras, J., Nieto, P. Álvarez, C., Fernández, A. Gimeno, M. (1985). *Calidad y contaminación de las aguas subterráneas en España*. Instituto Geológico y Minero de España (I.G.M.E.)
- Pulido, A. (2021). *Principles of Karst Hydrogeology: Conceptual Models, Time Series Analysis, Hydrogeochemistry and Groundwater Exploitation*.
- Ramírez, L. (2003). *Estudio sobre la calidad de agua subterránea del área noreste del valle de la ciudad capital de Guatemala del valle de la ciudad capital de Guatemala*. Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Robinson, R. A. & Stokes, R. H. (1955). *Electrolyte Solutions* Butterworths Publications.
- Schulz, C. J., García, R. F. (2018). *Apuntes sobre geohidrología ambiental*. Secretaría de infraestructura y política hídrica. Consejo Hídrico Federal.

- Segrado, R. & Moo, M. (2016). *Estudio de límite de cambio aceptable, para regular las actividades turístico-recreativas que se desarrollan dentro del Parque Nacional Lagunas de Montebello*. Universidad de Quintana Roo, México.
- Sposito G. (2008). *The Chemistry of Soils*. 2nd ed. New York: Oxford University Press.
- Strickland, J.H.D. y T.R. Parsons, (1972). *A Manual of Sea Water Analysis*. Fish. Res. Board Can. Bull. Vol. 167.
- Tarbuck, E.J. & Lutgens, F.K. (2007). *Ciencias de la Tierra: Una introducción a la Geología física*. 8ª ed. Pearson Prentice Hall.
- Tikhomirov, V.V. (2016). *Hydrogeochemistry Fundamentals and Advances*. V. I. Groundwater Composition and Chemistry, Wiley.
- Tréguer, P. & Le Corre, P. (1974). *Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer (utilisation de l'autoanalyser II Technicon®)*. Brest, Université de Bretagne Occidentale.
- Valderrama, J.C, (1981). *The symultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters*. Mar. Chem, 10:109-122
- Vásquez, M. A. & E. Méndez. (1994). *Aspectos generales de la región: Lagos de Montebello*. ECOSUR. San Cristóbal de las Casas, Chiapas, México.
- Vaquero, M. P., & Toxqui, L. (2012). *Agua para la salud: pasado, presente y futuro. Agua para la salud*.
- Veilleux, A.G., Zariello, P.J., Hodgkins, G.A., Ahearn, E.A., Olson, S.A., and Cohn, T.A. (2019). *Methods for estimating regional coefficient of skewness for unregulated streams in New England, based on data through water year 2011*. U.S. Geological Survey Scientific Investigations.
- Villanueva, L. A. G., Fuentes, O. A. E., Villagómez, G. F., (2018)
- Younger, P. L. (2007). *Groundwater in the Environment: an introduction*. Australia: Blackwell Publishing.
- Ward, R.C. & Robinson, M. (2017). *Hydrology: Principles and processes*. IWA Publishing
- Worch, E. (2015). *Hydrochemistry: Basic Concepts and Exercises*. Berlin, München, Boston: De Gruyter.
- Wicander, Reed. & Monroe J.S., (1999). *Fundamentos de Geología*. International Thomson Editores.
- White W. M. (1997). *Geochemistry*. London: Elsevier.
- Zhu C. & Anderson G. (2002). *Environmental Applications Geochemical Modeling*. London: Cambridge University Press.