

# ASESORÍA PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS DEL AGUA DE CAPA FREÁTICA DEL VALLE DE CARACAS. INFORME PRELIMINAR.

12 de agosto de 1998

(Mirla CORNIELES y Vincent VALLES)

## I) ESTUDIO ESTADÍSTICO MULTIPARAMETROS DE LOS DATOS

### I.1 Análisis en Componentes Principales (ACP)

El análisis en componentes principales permite identificar los ejes factoriales, combinaciones lineales de los parámetros físico-químicos independientes que llevan el máximo de varianza. En aplicaciones sobre las químicas de aguas de una zona, estos ejes traducen habitualmente procesos independientes que se pueden así identificar, jerarquizar y cuantificar su importancia relativa. Se puede calcular a partir de la matriz de correlaciones, lo que elimina la influencia de las unidades escogidas por cada parámetro, o bien a partir de la matriz de covarianza, esto último hace resaltar los parámetros cuyas unidades inducen fuertes valores.

Se aplicó este cálculo de matriz de correlaciones para todos los parámetros en todas las muestras de agua.

Con 45% de la varianza, el primer plan factorial permite ver los principales procesos.

El primer eje traduce 33,2% de la varianza y opone los elementos mayores que no sufren procesos de oxidación-reducción a los elementos menores los cuales pueden sufrir procesos de reducción. Este eje muestra la concentración global de las aguas. Este proceso de concentración, sigue un patrón de enriquecimiento desde las partes altas del valle hasta las partes bajas, el cual resulta el proceso principal de la físico-químico de las aguas en esta región. Habría que controlar la posición de las muestras en este plan factorial y especialmente la posición sobre este eje.

Este proceso se presenta como el primero en importancia y es un resultado habitual, aunque no se mencione mucho en la bibliografía.

Se observa un primer grupo constituido por el residuo seco y la conductividad eléctrica, lo que confirma, que a pesar de una cierta dispersión en el facies químicas, estas aguas pertenecen a un sistema geoquímico único.

La interpretación del segundo eje es más difícil. En este eje se opone el sodio y cloruro al grupo nitrato y muy particularmente al Si, Fe, Mn quedando los elementos mayores (Ca, Mg, residuo seco, CE,...) en posición media o sea neutra. La proximidad de Si, Fe y Mn es extraña y podría ser relacionada con problemas de micro filtración incompleta o ausente que dejaría pasar las arcillas. La posición de Fe y Mn respecto a  $\text{NO}_3$  también es poco habitual, lo que podría estar indicando la falta de acidificación o una acidificación incompleta de las muestras que permitiría conservar los metales disueltos. Este segundo eje donde se destacan los elementos como nitrato, nitrito, cloruro, sodio parece relacionado con los aportes exógenos. La posición de Na y Cl muestra un origen común que puede estar relacionado a un origen antrópico o fuente atmosféricas caso frecuente en medio no sedimentario.

El tercer eje que carga con 9% de la varianza muestra la sucesión nitrato, nitrito, elementos sin procesos de oxidación-reducción, hierro y manganeso. Este eje es claramente un eje de oxidación-reducción, o sea un eje que refleja aporte de materia orgánica, o de zonas flujos hídricos lentos

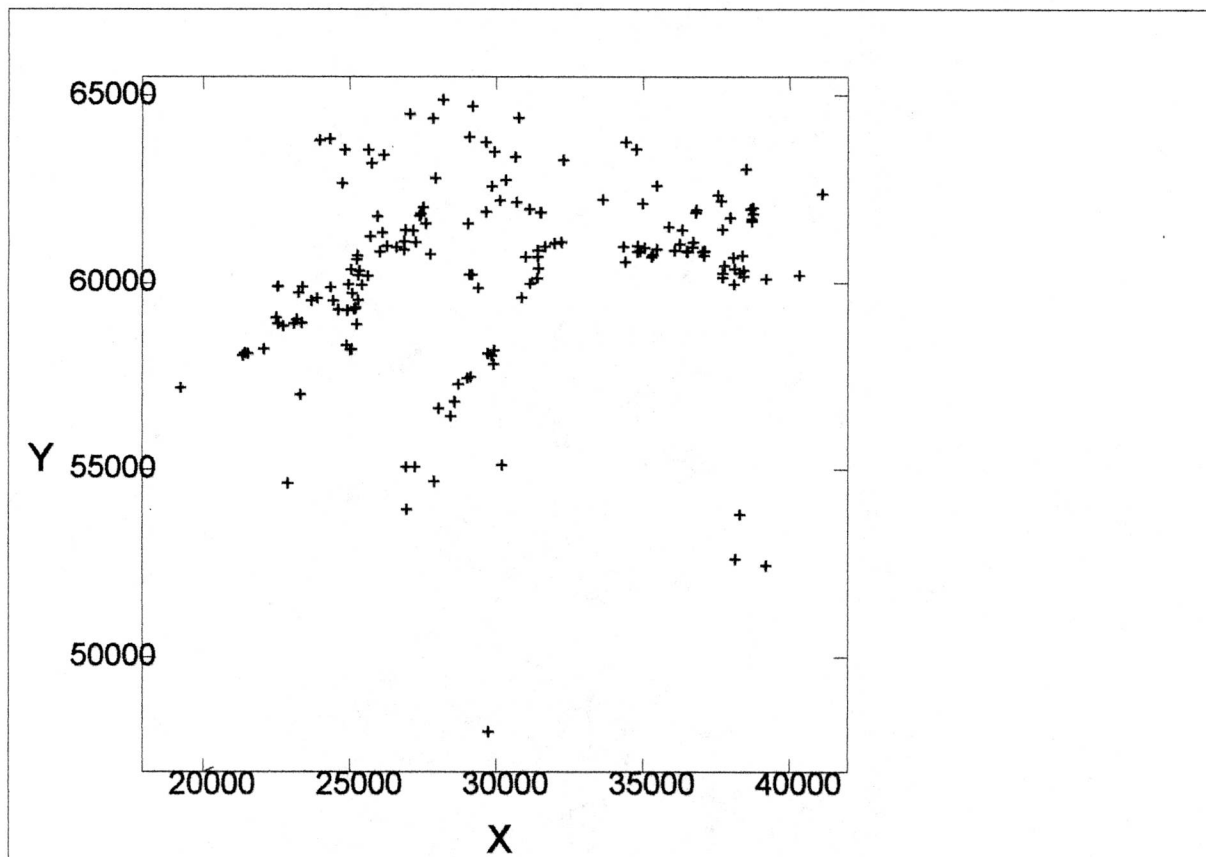
En resumen por la ACP, se destacan tres grupos de elementos o parámetros: el primer grupo (alcalinidad, Ca, Mg, residuo seco, CE) está relacionado con la alteración





## II) ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ESPACIAL DE LOS DATOS

Después de eliminar las muestras que presentan un desequilibrio superior a 20%, quedaron 321 muestras que son las que fueron utilizadas para hacer el estudio geoquímico, estadístico y geoestadístico. La ubicación de estos puntos se reporta en la siguiente figura.



### II.1 Variogramas y correlogramas

Se calcularon mapas de distribución espacial de los parámetros pero en este informe preliminar no se presentan.

Los correlogramas y variogramas de los parámetros han sido clasificados por grupos semejantes.

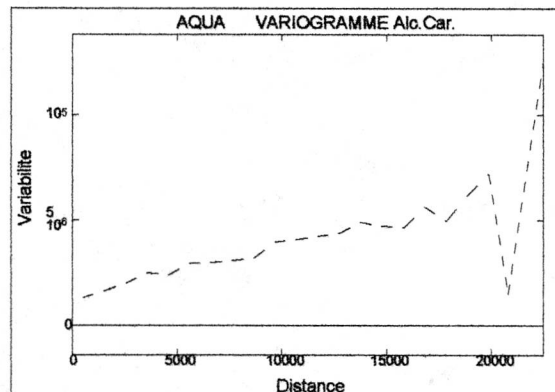
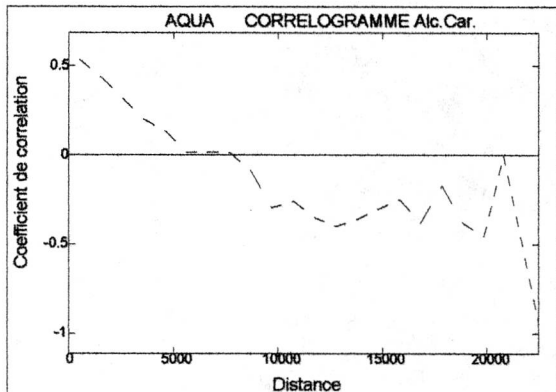
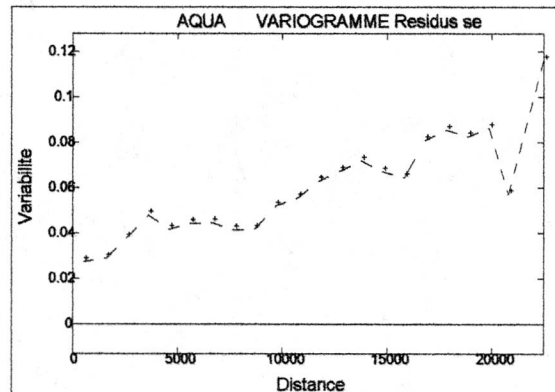
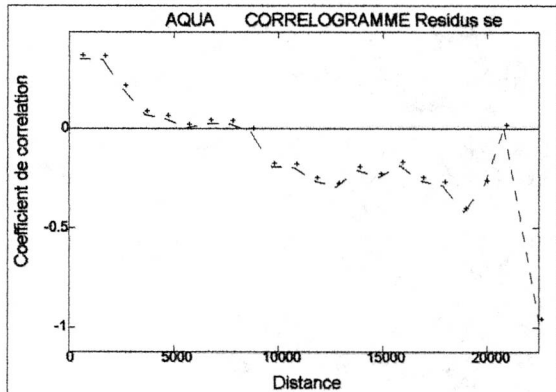
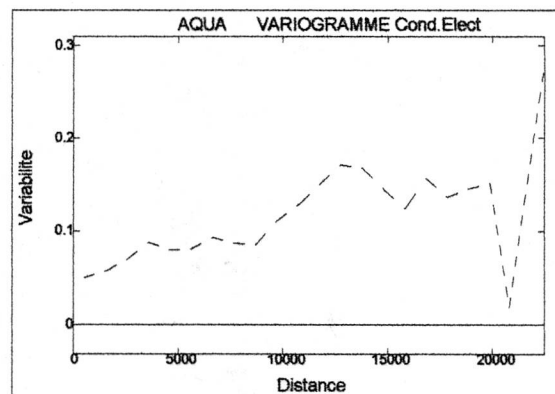
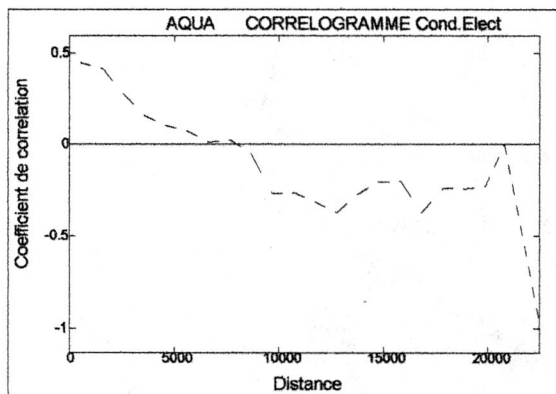
El primer grupo, más importante se compone, como para la ACP, de la conductividad eléctrica, del residuo seco, de la alcalinidad, del calcio. Estos parámetros presentan coeficientes de correlación cercas de 0,5 entre los puntos más cercanos. El coeficiente de correlación alcanza 0 para distancias a partir de 5 000 metros.

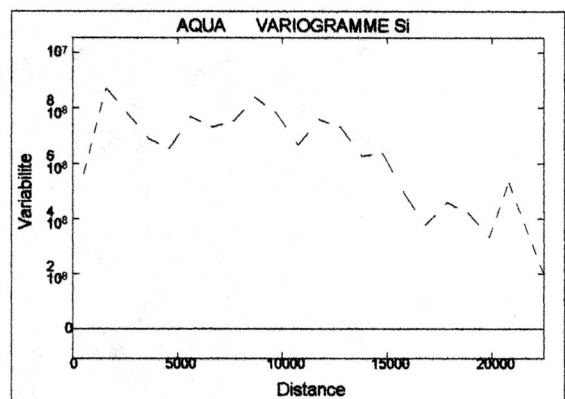
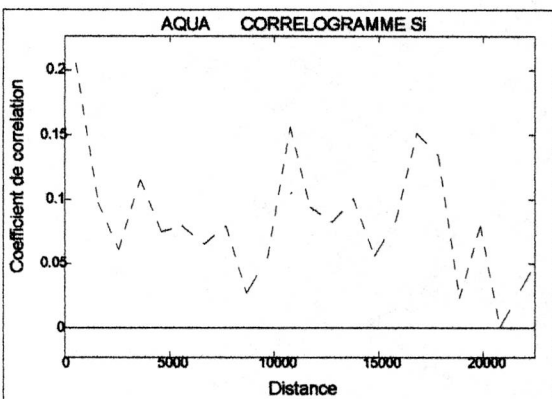
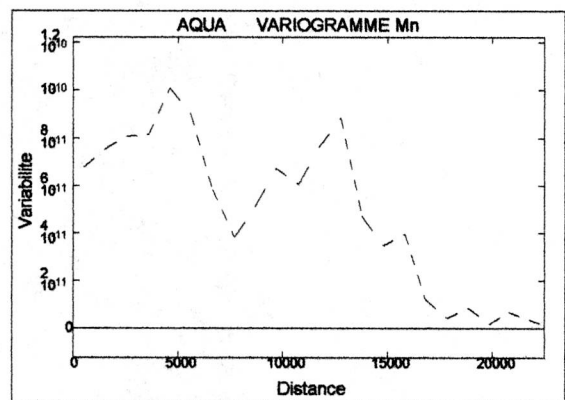
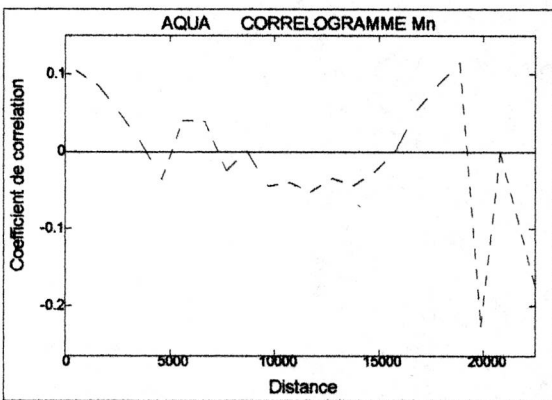
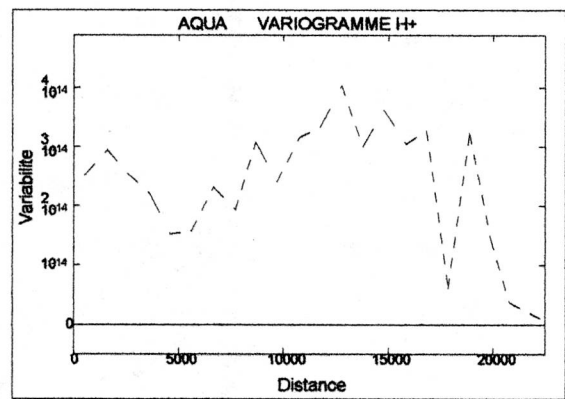
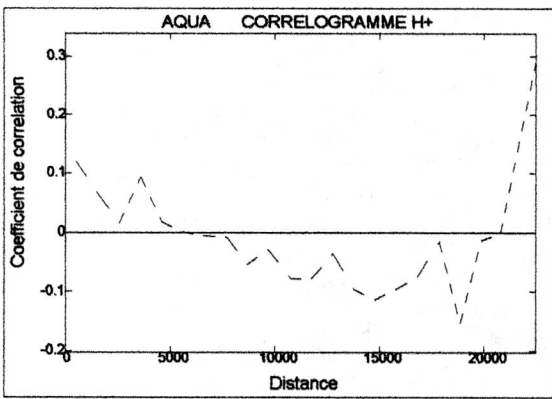
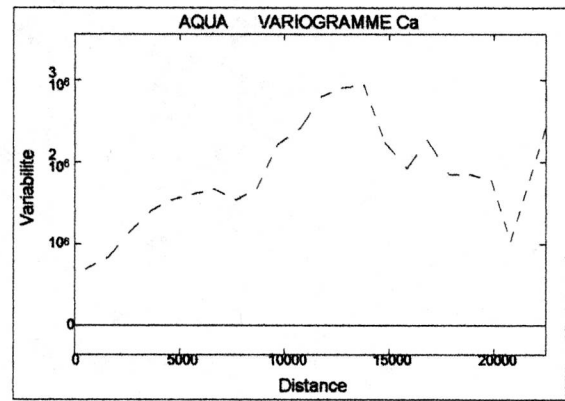
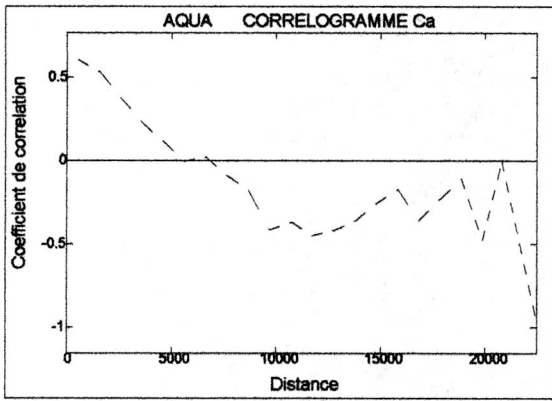
El segundo grupo se compone de parámetros como Na, Cl, NO<sub>3</sub>, pH, Mn, Si que se caracterizan por coeficientes de correlación bajos (0,1- 0,2) mismo para cortas distancias. Este coeficiente de correlación es nulo para distancias de 3 000 metros, y en ocasiones por debajo de esta distancia. El caso del cloruro es intermedio entre el primer y el segundo grupo. Para este grupo, el patrón de muestreo podría ser más denso ya que estos parámetros sufren una fuerte variabilidad espacial. Problemas de imprecisión en los

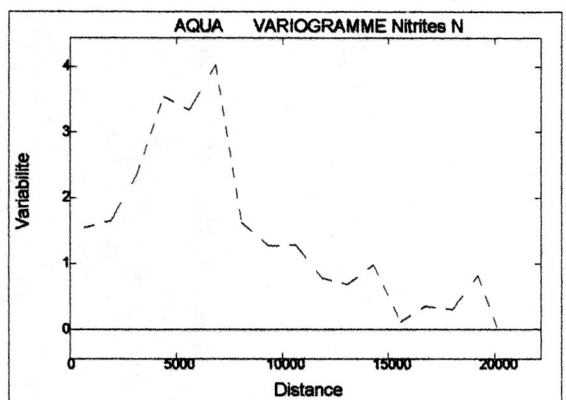
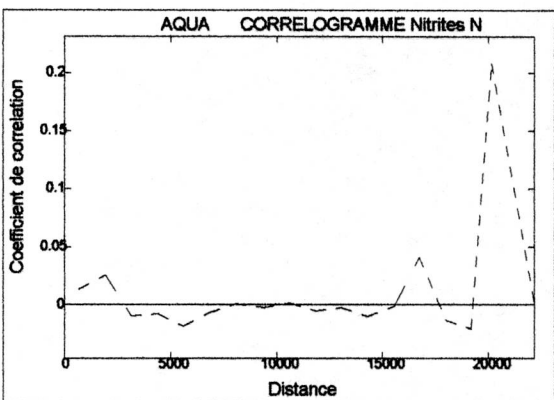
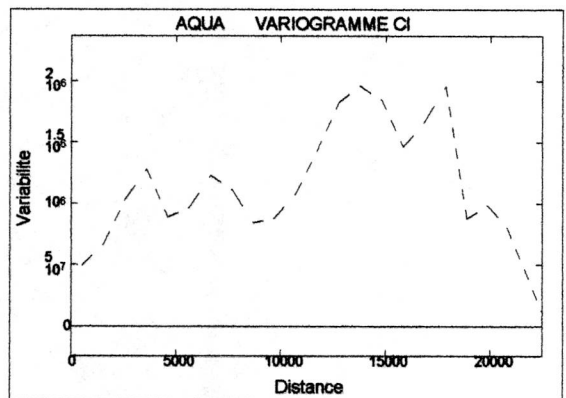
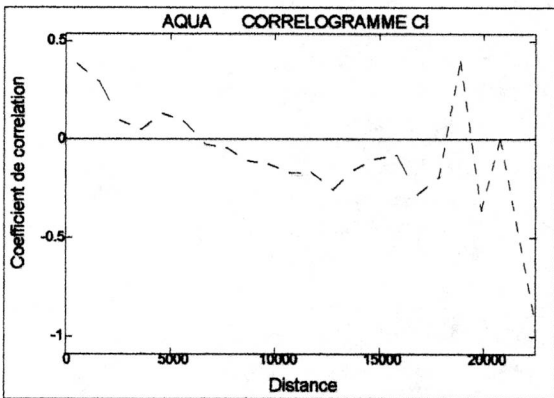
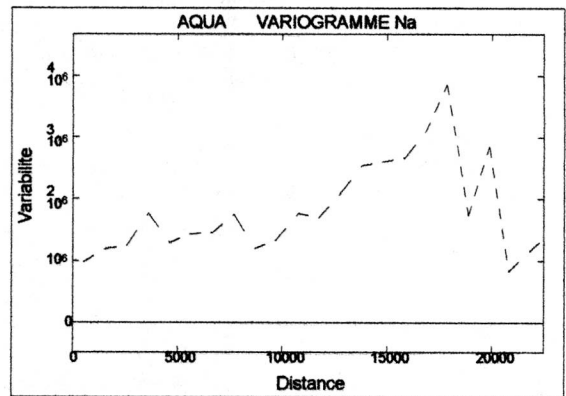
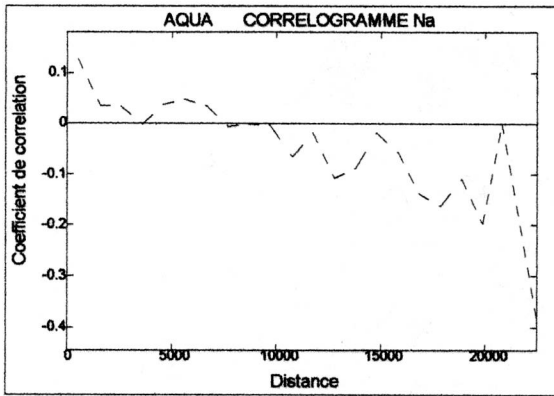
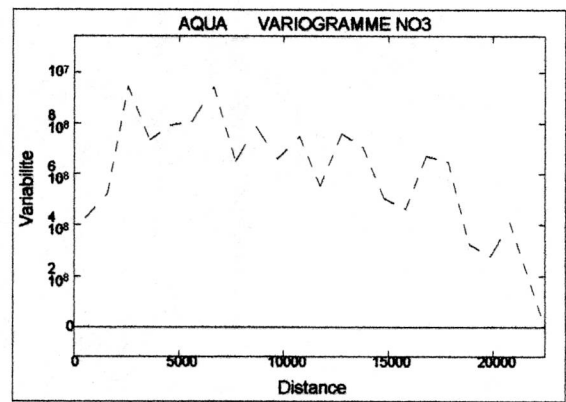
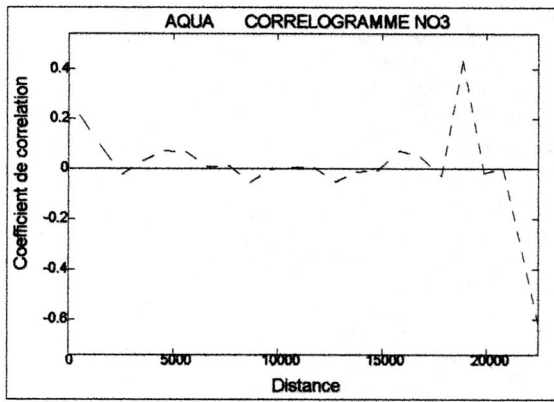
datos, debidos por ejemplo a problemas de conservación de las muestras, podrían explicar también este resultado.

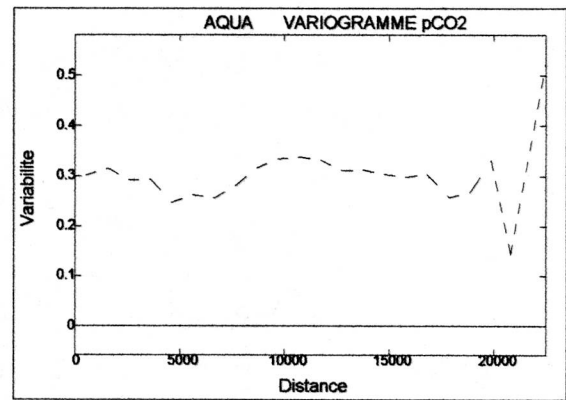
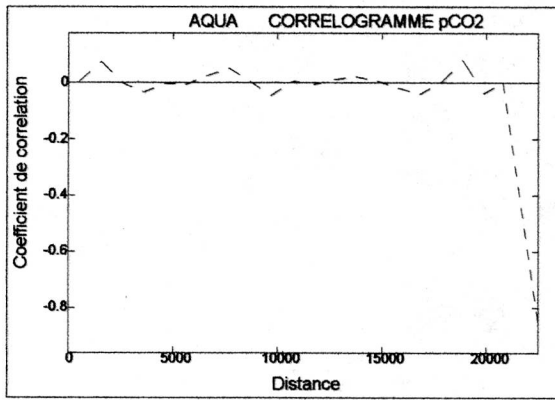
El tercer grupo con  $\log_{10}(pCO_2)$  y nitritos son parámetros con muy alta variabilidad espacial, los coeficientes de correlación muy bajos y un alcance muy corto. Estos parámetros corresponden a la caracterización de la anoxia, parecen muy locales y requieren un patrón medidas muy denso.

Estos resultados muestran que para hacer mapas confiables, hace falta tener un patrón de muestreo más denso, y quizás mejorar las técnicas de conservación y de filtración de las muestras antes del análisis, para parámetros como el pH y especialmente para los elementos metálicos.



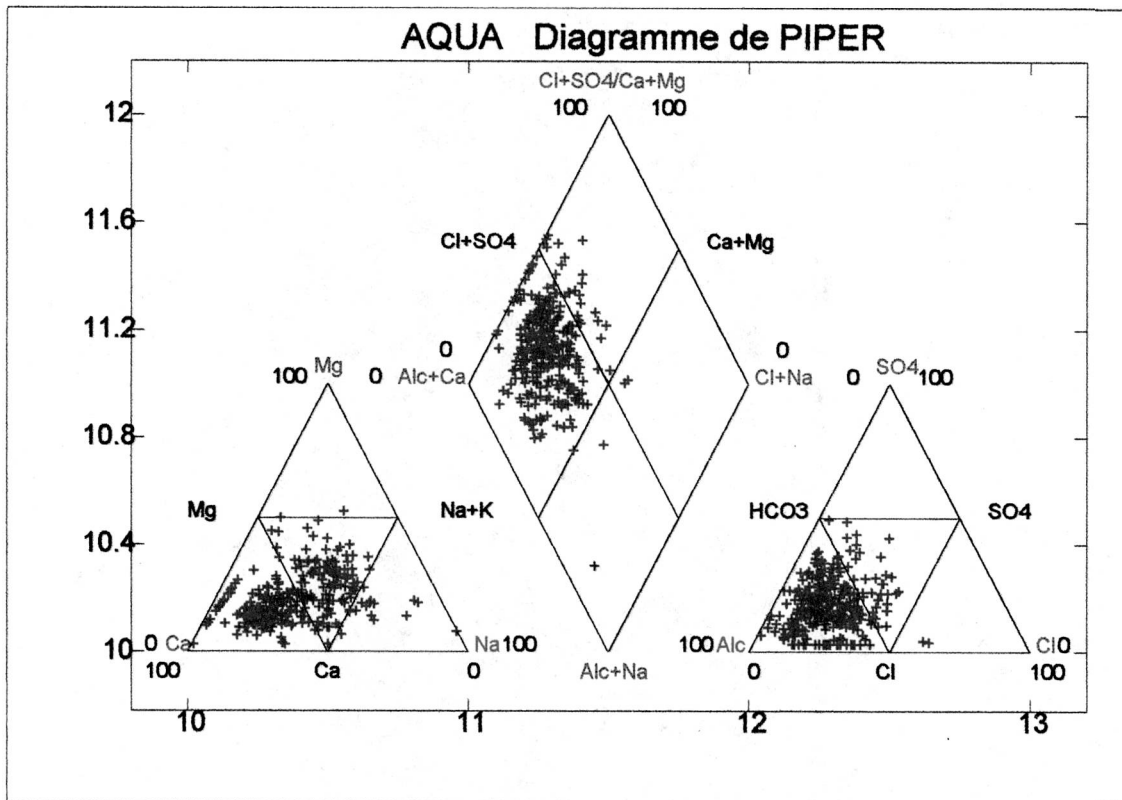






### III) GEOQUÍMICA DE LAS AGUAS: EQUILIBRIOS CON MINERALES Y DIAGRAMAS DE CONCENTRACIÓN

#### III.1 Facie química



El diagrama de Piper muestra una diversidad importante del facie química. Las aguas son principalmente carbonatadas cálcicas; este facie es habitual de la alteración de rocas metamórficas de alto o bajo grado metamorfismo. La diversidad podría indicar una heterogeneidad de situaciones al interior del valle de Caracas. El estudio estadístico y geoestadístico intentaran aclarar el origen de esta diversidad.

Los puntos representativos evolucionan entre tres polos. El polo principal es el polo carbonatado cálcico, luego en polo secundario sulfatado cálcico, siendo el cloruro sódico el tercero. Esta distribución se asemeja a las informaciones de la ACP.

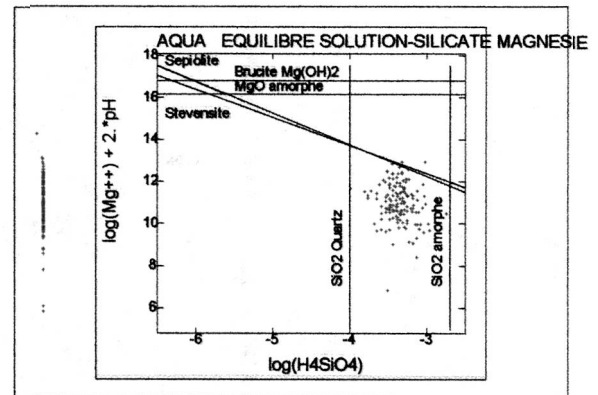
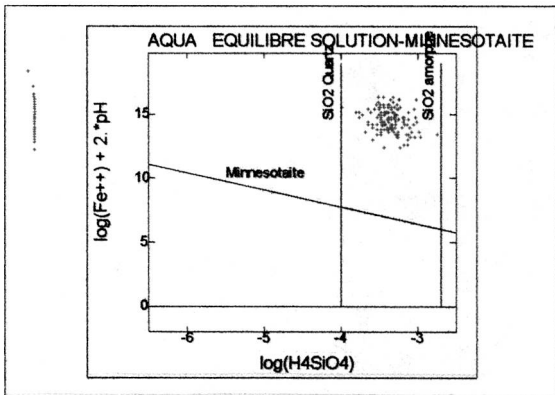
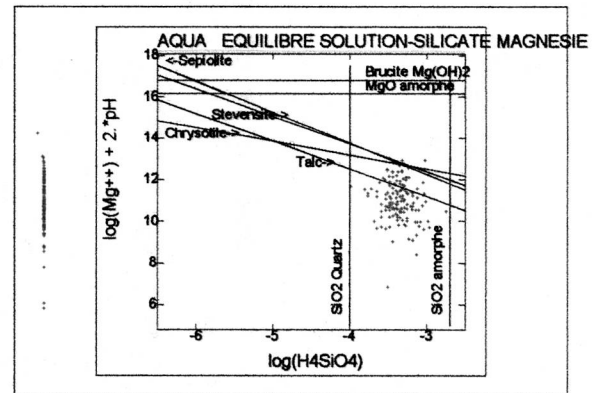
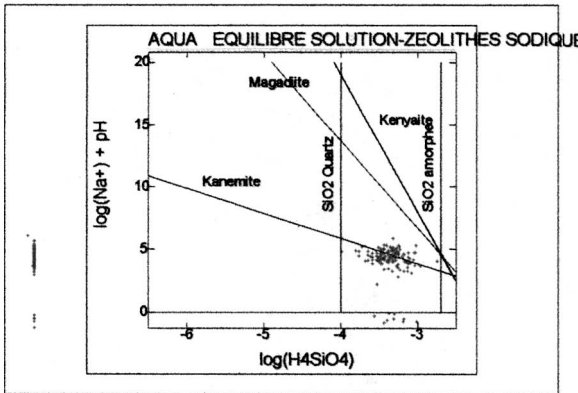
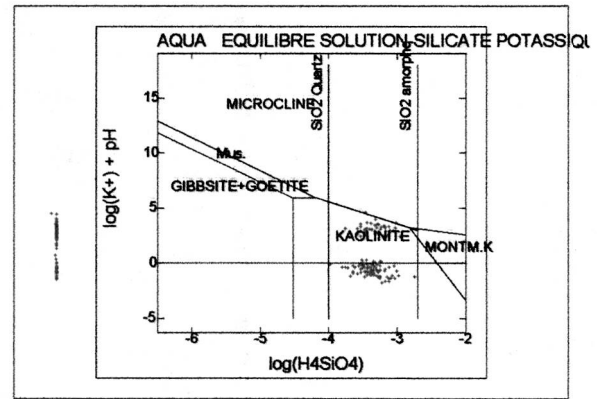
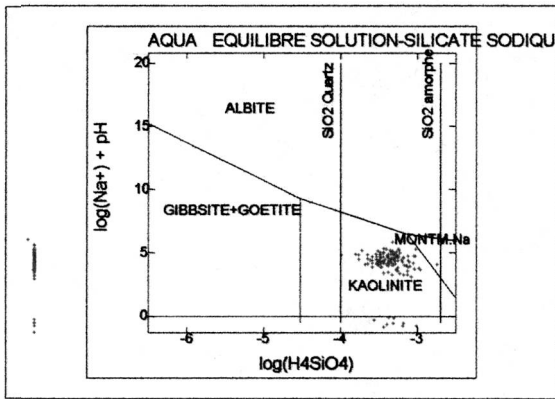
### III.2 Equilibrio de las aguas con los minerales:

Los datos fueron procesados con un modelo termodinámico de equilibrios químico, AQUA. Utilizando los análisis químicos y a las medidas del pH y temperatura, los modelos de equilibrios permiten estimar la actividad química de los elementos químicos disueltos. El conocimiento de las actividades permiten estudiar el estado de saturación de las aguas respecto a los diferentes minerales. De esta forma, se puede intentar determinar el origen geoquímico o físico-químico de las características químicas de las aguas. También en casos de procesos biogeoquímicos estos cálculos permiten identificar el origen de algunos elementos importantes y la calidad ambiental del agua.

#### III.2.1 Carbonatos y sulfatos:

Las aguas están, en general, en equilibrio con la calcita con una leve tendencia a la baja saturación. Un grupo de menor importancia está bajo saturado. Los valores mínimos de  $\log_{10}(pCO_2)$  se acercan de -3.5 valor de la atmósfera, lo que indican que la medición del pH, los análisis y los cálculos están correctos. Por lo tanto,  $\log_{10}(pCO_2)$  presenta variaciones importantes entre los distintos puntos, traduciendo una fuerte heterogeneidad de las condiciones de anoxia de los suelos y las capas. Los ambientes anóxicos presentan habitualmente valores muy altos (-1,5 y más) mientras que los ambientes normalmente airados se ubican cerca de -1,8 para las capas y con un diapason de -2,7 a -3,2 para las aguas superficiales (ríos). Por lo que existen sitios bastantes anóxicos que podrían relacionarse con aportes de materias orgánicas (aguas negras por ejemplo u otro origen) como también medios bien airados. Las zonas anóxicas se pueden identificar como  $\log_{10}(pCO_2) < -1,5$  lo cual puede provocar procesos de denitrificación (acción positiva) o de solubilización de metales (acción contaminante). Las medidas del potencial de oxido-reducción acopladas al pH permiten obtener un diagnóstico preciso. No se encuentran valores bajos, lo cual es típico de la alteración de rocas cristalinas en ambiente natural y profundo sin materia orgánica, es decir, valores ubicados entre -3,5 y -5,0.

Las aguas están bajo saturadas respecto al yeso, ya que de manera general el contenido en elementos disueltos es bajo. A pesar de esto, las aguas, las más concentradas, se acercan al equilibrio respecto a este mineral. Por otra parte, se nota que la nube de puntos está casi paralela a la recta  $Ca=SO_4$ , y el aumento de la actividad del calcio es un poco inferior a la del sulfato, lo que indica que la fuente de calcio y de sulfato podría ser relacionada con la disolución de yeso induciendo una precipitación de calcita.



### III.3 Diagramas de concentración:

Estos diagramas consisten en estudiar la evolución de las concentraciones de los distintos elementos disueltos cuando las aguas se concentran. Se necesita un trazador para estimar al grado de concentración de las aguas. Este trazador no tiene que presentar una fuente distinta, con relación, al origen del agua y no debe ser afectado de manera significativa por procesos biogeoquímicos. Ninguno parámetro medido, en este estudio, cumple con esta definición. Se escogió el calcio como el menos afectado de todos los parámetros para estimar el factor de concentración (FC) del agua, respecto a las aguas menos concentradas.

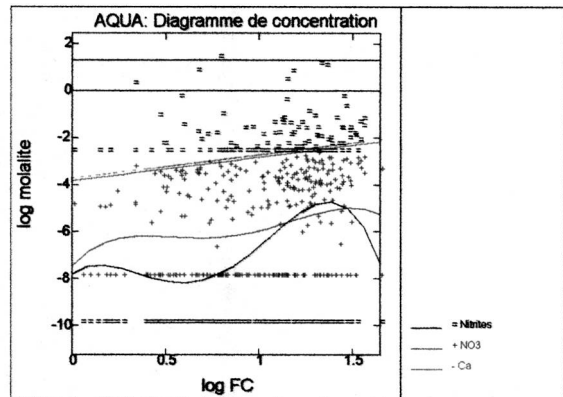
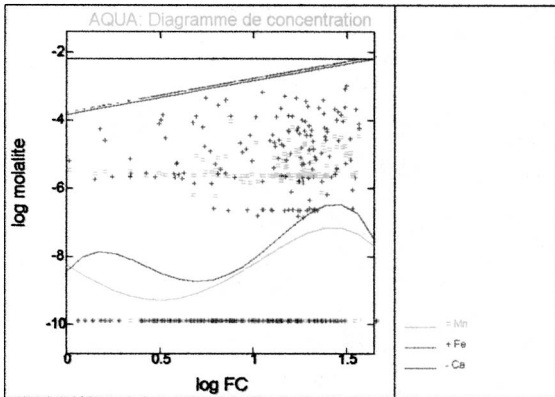
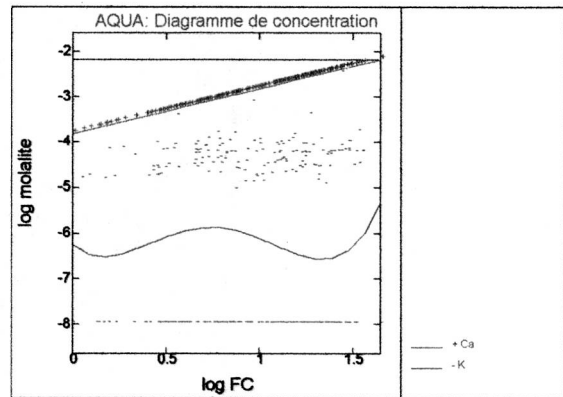
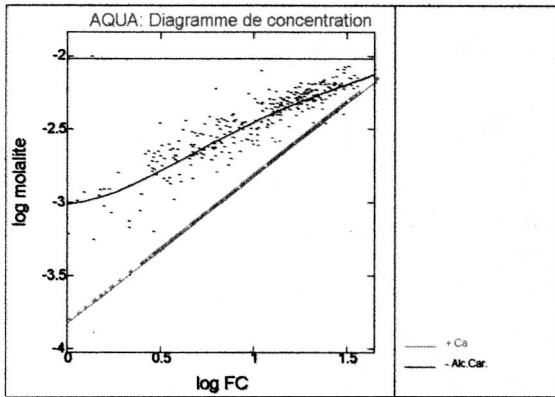
La alcalinidad aumenta de manera regular con el factor de concentración, pero con pendiente inferior a la del calcio. Esto indica que parte de la alcalinidad desaparece de la solución durante el proceso de concentración. Esto se relaciona con la precipitación

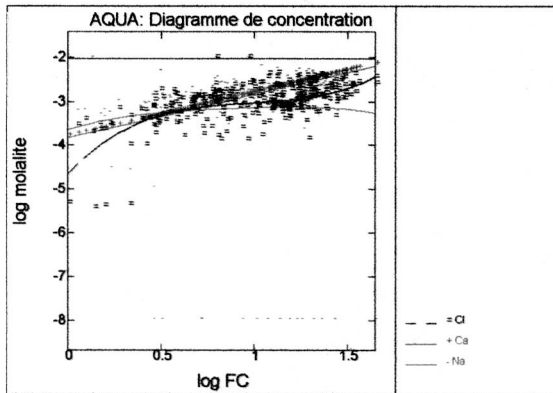
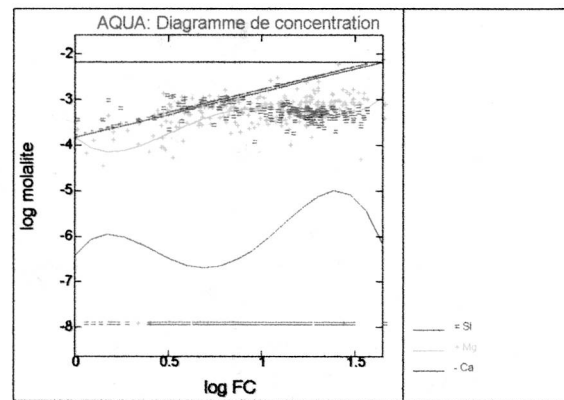
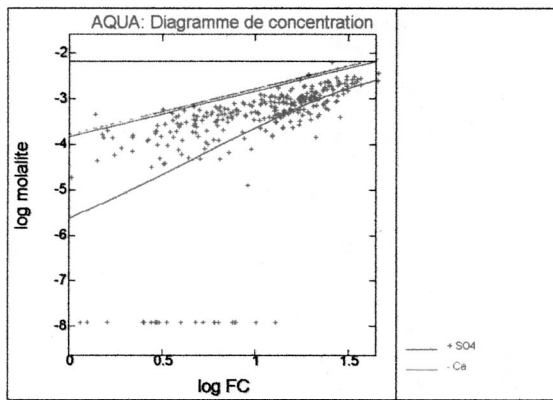
de la calcita. La fuente necesaria de calcio puede ser; el calcio intercambiable de las arcillas y/o el calcio procedente de la disolución de yeso.

Este control geoquímico de la alcalinidad impide una crecida excesiva del pH durante la concentración del agua.

Para las aguas diluidas ( $\log_{10}(\text{FC}) < 0.8$ ) la molalidad del potasio aumenta y su pendiente es inferior a la del calcio; mientras que para aguas más concentradas la molalidad disminuye. Esto traduce, al menos un proceso de fuerte control por parte de este elemento. En estas condiciones, los procesos involucrados podrían estar en equilibrio con el feldespato potásico, y el intercambio iónico se hace fácilmente en detrimento del calcio. Las evoluciones de la sílice y del magnesio disueltos son muy semejantes a las del potasio, lo que convalida estas hipótesis.

Los puntos representativos del nitrato, nitrito, manganeso y hierro se caracterizan por una fuerte dispersión, lo que explica que sus concentraciones no dependen del proceso global de concentración de las aguas desde las partes altas hacia las partes bajas del paisaje. Es muy probable que estos elementos están involucrados en procesos de oxidación-reducción.





Estos procesos dependen sobre todo de las características físicas del material donde se localiza la capa de agua y de las características geomorfológicas como la pendiente.

Es importante destacar, la semejanza entre las curvas del nitrito, la del manganeso y la del hierro. A pesar de la fuerte dispersión, las molalidades de estos tres elementos tienden a aumentar en las partes bajas del paisaje, donde las concentraciones de los elementos mayores son las más altas.

Así, la denitrificación, y luego la solubilización de los óxidos de naganeso y férricos ocurren más bien en zonas de aguas más concentradas, o sea en las partes bajas, donde puede ocurrir estancamiento del material, o inyección de materia orgánica, por ejemplo con aguas negras, en la capa freática.

#### III.4 Conclusión sobre las características químicas.

Las aguas del valle de Caracas son aguas de alteración de rocas metamórficas con disolución de feldspatos cálcicos y sódicos y en equilibrio con los feldspatos potásicos. Esta alteración libera sílice y aluminio así como cationes alcalinos y alcalino-terrosos que permiten la formación de caolinita y de menor proporción arcillas expansivas.

La saturación con respecto a la calcita se alcanza sólo en un grupo de aguas y en condiciones de  $\text{CO}_2$  disuelto muy variable. Esta diversidad es interesante y puede ser relacionada a las diferentes condiciones presentes en las capas freáticas. Se observan valores muy fuertes de  $\text{pCO}_2$ , que evidencia el encharcamiento de los materiales que almacenan la capa freática con posible presencia de materia orgánica, estas condiciones favorecen procesos de denitrificación y quizás la reducción de óxidos metálicos.

El estudio fino de las condiciones de anoxia con medidas «in situ» de pH, Eh y temperatura permitirá identificar las zonas afectadas por estos procesos.

#### CONCLUSIÓN:

Las aguas del valle de Caracas tienen características de aguas de alteración de rocas constituidas de feldespatos y cuarzo. Los principales cambios de concentración son debidos al sentido de la concentración global de las aguas, que se realiza desde las partes altas hacia las partes bajas del valle, y a procesos de oxido-reducción que afectan el nitrógeno y los metales, siendo el primer proceso más importante que el segundo. El cloruro y el sodio juegan un papel muy especial que merecería ser estudiado para ser utilizado como trazador.

La estructura espacial de los datos muestra una fuerte variabilidad, especialmente, para aquellos parámetros que dependen de la oxido-reducción, lo cual sugiere que la densidad de los puntos de muestreo debe ser incrementada para poder calcular mapas confiables. Tanto el estudio químico como geoestadístico mostraron que se puede mejorar el muestreo, especialmente, para las formas nitrogenadas y los metales disueltos.

Las medidas simultáneas *in situ* de pH, Eh y temperatura permitirían ubicar las zonas afectadas por los procesos de oxido-reducción tales como la denitrificación (proceso natural de recuperación) o la reducción y solubilización de óxidos de manganeso o de hierro (procesos que alteran la calidad del agua). Esta zonificación permitiría ubicar las zonas de infiltración de aguas cargadas en materia orgánica (aguas negras, infiltración de cloacas,...)

