

INFLUENCIA DE LA REDUCCIÓN DE SULFATOS EN LOS PROCESOS DE DISOLUCIÓN Y PRECIPITACIÓN DE ROCAS CARBONATADAS EN UN ACUÍFERO CÁRSICO COSTERO

INTRODUCCIÓN

La **intrusión marina** se caracteriza por el movimiento permanente o temporal del agua de mar tierra adentro, desplazando al agua dulce. Las consecuencias y los orígenes del proceso de **intrusión marina** son bien conocidas. Sin embargo, su adecuada caracterización se ve dificultada por la complejidad hidrodinámica e hidroquímica del proceso.¹

La hidroquímica de los acuíferos cársicos costeros afectados por la **intrusión marina** se hace compleja. En ellos se dan grandes cambios en la calidad de sus aguas intrusiónadas producto de la combinación de dos o más fenómenos modificadores, como pueden ser la disolución y precipitación de carbonatos, la reducción de sulfatos y el intercambio iónico.²⁻⁴

Desde el punto de vista hidroquímico el fenómeno de intrusión marina implica dos procesos fundamentales:

1. Mezcla entre el agua dulce y el agua de mar.
2. Fenómenos modificadores derivados de la interacción mezcla-roca.

El primero trae consigo el incremento de la mineralización como consecuencia del aporte de sales por parte del agua de mar.

El segundo se refiere a que la mezcla de dos fases físico-químicas diferentes, originan un agua de mezcla en desequilibrio que debe recuperar su equilibrio, interactuando con el acuífero. Esto produce reacciones mezcla-roca que son de mayor o menor intensidad de acuerdo con el porcentaje de mezcla y a la litología del acuífero.

Resumen / Abstract

Se presentan los resultados obtenidos sobre las peculiaridades de la hidroquímica de mezcla agua dulce-agua de mar en un pozo del acuífero cársico costero de la Cuenca Sur de La Habana, tramo Güira-Quivicán, haciéndose énfasis en el fenómeno de reducción de sulfatos y su influencia en la disolución y precipitación de carbonatos. Se muestra a través de diferentes gráficas como la ocurrencia de la reducción de sulfatos hace que las concentraciones de calcio y magnesio se puedan encontrar por encima o por debajo de las concentraciones teóricas de mezcla, poniéndose de manifiesto la disolución extra de carbonatos (corrosión química) y la precipitación. Palabras claves: reducción de sulfatos, mezcla, acuífero cársico costero, corrosión química.

The results obtained about the peculiarities of the hydrochemistry of fresh-sea water mixture in a well (of the coastal karstic aquifer of Havana South Basin, Güira-Quivicán sector), are shown. It is emphasized the phenomenon of sulfate reduction and its influence in the dissolution and precipitation of carbonates. Through several graphs it is shown how the occurrence of sulfate reduction makes the concentrations of calcium and magnesium to be found for above or below the theoretical concentrations of mixture which becomes manifest the carbonates extra dissolution (chemical corrosion) and the precipitation.

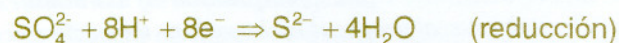
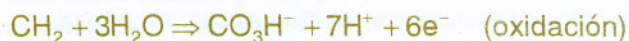
Key words: sulfates reduction, mixture, coastal karstic aquifer, chemical corrosion.

Eraso, Morell y otros,⁵⁻⁷ ponen de manifiesto que en el proceso de mezcla agua dulce-agua de mar, aun sin la intervención de las reacciones mezcla-roca, tienen lugar fenómenos químicos que modifican la composición final, de manera que mientras algunos iones responden de manera precisa al porcentaje de mezcla, otros presentan comportamientos anómalos respecto a las previsiones teóricas. Estos autores establecen que la mezcla simple agua dulce-agua de mar tiene anomalías, respecto a los valores teóricos, en las concentraciones de iones calcio y bicarbonato.

Uno de esos fenómenos modificadores de la hidroquímica de los acuíferos cársicos costeros, afectados por la **intrusión marina**, es la reducción de sulfatos. La misma se realiza en ambiente reductor con abundante materia orgánica y consiste en el paso del ion SO_4^{2-} a un estado inferior de oxidación, en general al S^{2-} y a veces a S o SO_3^{2-} .

La reducción de sulfatos se realiza a través de ciertas bacterias que viven en el terreno, incluso a grandes profundidades y que actúan como catalizadores químicos de una serie de reacciones que en su ausencia no se producen naturalmente con suficiente rapidez. Las bacterias reductoras de sulfatos más importantes son según Schoeller⁸ *Sporovibrio desulfuricans*, las cuales viven en aguas dulces o poco saladas (<30 g/L de NaCl) y cuya temperatura óptima está entre los 30 y 45 °C, con variedades como la *aestuarii* que tiene su desarrollo óptimo con salinidades entre 30 y 60 g/L de NaCl, y las *Sporovibrio rubenskicki*, que utilizan en sus procesos vitales el carbono orgánico presente y lo queman con el oxígeno tomado del sulfato. Así pues, existe una producción de CO_2 que se incorpora al agua.

Una forma simple de representar este proceso es la siguiente:



donde CH_2 representa la materia orgánica (hidrocarburo de fórmula C_nH_{2n}).

La reducción de sulfatos no sólo altera la composición del agua, pues reduce las concentraciones de iones sulfatos, sino que además en combinación con otros procesos físico-químicos, interfiere intensamente en la hidroquímica de los acuíferos cársicos. Lloyd y Heathcote⁹ ponen de manifiesto la existencia de una íntima relación entre la reducción de sulfatos y el equilibrio de los carbonatos.

En principio, la reducción de sulfatos está precedida de una oxidación de compuestos orgánicos, la cual aporta

un contenido extra de CO_2 al agua, que genera un incremento en la concentración de iones HCO_3^- . Si la reacción ocurre a poca profundidad se puede observar el desprendimiento de CO_2 en el agua.

Aunque en el proceso de reducción de sulfatos se consume el H^+ procedente de la oxidación de la materia orgánica, la disociación del H_2CO_3 puede conducir a una producción de H^+ . Si este último proceso es importante y superior al consumo, el agua se tornará agresiva con respecto a los carbonatos y se disolverá una cantidad extra de este mineral, favoreciéndose de esta forma la corrosión química. En caso contrario, ocurrirá la precipitación de los mismos, dando lugar a procesos como la de dolomitización, muy frecuente en los acuíferos cársicos costeros dado a las grandes cantidades de Mg^{2+} , aportadas por el agua de mar a la mezcla.

Este conjunto de reacciones, en general, es complicado, pero según Custodio y Llamas (1983), a efectos de un cálculo aproximado, se puede admitir que 1 meq/L da 1 meq/L HCO_3^- con el consiguiente aumento de anhídrido carbónico disuelto y de su presión parcial. El mismo se mantiene en solución en acuíferos profundos gracias a la presión reinante. Así pues, puede admitirse, de modo grosero, que 1 meq/L de SO_4^{2-} se cambia por 1 meq/L de HCO_3^- como se comprueba en muchos casos reales.^{10,11}

La reducción de sulfatos es por lo general, un proceso mucho más rápido que su aporte por disolución o por renovación del agua de mar y por ello, donde se produce con cierta intensidad, las aguas contienen concentraciones bajas de iones sulfatos, lo cual puede servir de indicador de la ocurrencia de este fenómeno. Otro indicador que puede alertar la ocurrencia del mismo es el olor sulfhídrico que presentan las aguas subterráneas que han sufrido reducción de sulfatos y los contenidos de hierro disuelto, pero esto no se puede tomar como una regla inequívoca, pues procesos posteriores a los de la reducción bacteriana o no, pueden destruir pequeñas cantidades de S^{2-} , H_2S y Fe^{2+} sin casi alterar el resto del contenido iónico del agua.

Este trabajo tiene como objetivo mostrar las peculiaridades de la hidroquímica de mezcla agua dulce-agua de mar y del fenómeno de reducción de sulfatos en un pozo del acuífero cársico costero de la Cuenca Sur de La Habana, tramo Güira-Quivicán y su influencia en la disolución y precipitación de rocas carbonatadas, puesto que es importante indicar que la intensidad de estos procesos, los cuales son inherentes a la reactividad de la zona de mezcla, es el principal control de la porosidad y permeabilidad de estos acuíferos cársicos costeros, y por ende de la calidad de sus aguas.

MATERIALES Y MÉTODOS

En el área de estudio se estableció una red de observaciones sistemáticas para el monitoreo de los niveles piezométricos y la calidad de las aguas. Fue seleccionado un perfil de pozos orientados en dirección N-S. Las muestras fueron tomadas mensualmente a partir del mes de enero de 1997, en tres niveles de profundidad, representativos de las zonas de agua dulce, de mezcla y de mar. El pozo seleccionado para este trabajo fue Álvaro Barba (2,5 km de la costa, cota topográfica 1,07 m, niveles muestreados 3, 23 y 34 m).

Las mediciones de los parámetros geoquímicos se realizaron *in situ* mediante pH metro y medidor de temperatura y potencial redox (Eh), modelo HI-8424 marca HANNA y oxímetro HANNA modelo HI 914. Los contenidos de CO_2 y H_2S , así como la alcalinidad total (HCO_3^- y CO_3^{2-}) fueron también determinados en el campo, mientras que los restantes macroconstituyentes (Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y componentes trazas se analizaron en el laboratorio antes de las 24 h de tomada la muestra. Las marchas analíticas se efectuaron mediante las técnicas analíticas estándares¹² modificadas por Markowicz y Pulina¹³ y Krawczyk¹⁴ para muestras procedentes de terrenos cársicos. Los iones Na^+ y K^+ fueron determinados por fotometría de llamas (fotómetro marca SOLAR 919 de la UNCAM). Para el análisis de SO_4^{2-} , Na^+ y K^+ en muestras altamente mineralizadas se prepararon patrones idóneos y se tomaron en cuenta las recomendaciones de Capitán y otros,¹⁵ que consideran el efecto de matriz sobre las determinaciones.¹⁶

Para el procesamiento de los datos se utilizaron diferentes software tales como EXCEL e HIDROWIN.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha dicho anteriormente, en la zona de mezcla de un acuífero cársico afectado por la **intrusión marina**, tienen lugar fenómenos químicos (precipitación y disolución de carbonatos, intercambio iónico y reducción de sulfatos) que modifican la calidad de sus aguas, de manera que las concentraciones reales de algunos iones mayoritarios difieren, ya sea por exceso (delta iónico positivo) o por defecto (delta iónico negativo), de las concentraciones teóricas de mezcla, calculadas a partir de la mezcla conservativa, utilizándose el Cl como ion conservativo para el cálculo del porcentaje de mezcla.¹

En la figura 1, a) - d), se muestra el comportamiento de los deltas iónicos (diferencia entre la concentración real del ion en la muestra y la concentración teórica de mezcla) de los iones sulfatos, bicarbonato, calcio y magnesio para las diferentes profundidades en el Pozo Álvaro Barba, en un período de tiempo comprendido entre enero de 1997 y julio de 1998.

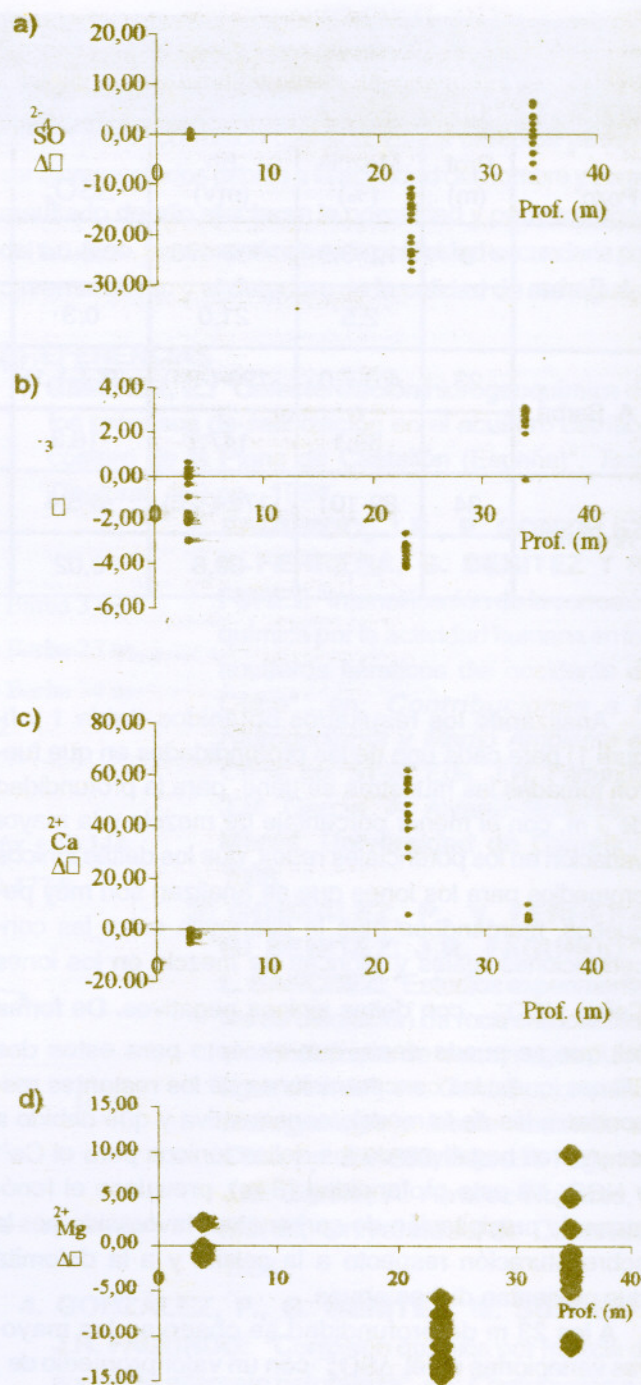


FIG. 1 Comportamiento de los deltas iónicos a las profundidades de 3, 23 y 34 m en el Pozo Álvaro Barba para los iones: a) SO_4^{2-} , b) HCO_3^- , c) Ca^{2+} y d) Mg^{2+} .

En la tabla 1 se presentan los intervalos y valores promedios de los porcentajes de mezcla, los potenciales redox, los índices de saturación para la calcita y la dolomita y los deltas iónicos (meq/L), para los iones sulfato, bicarbonato, calcio y magnesio en el Pozo Álvaro Barba a las profundidades de 3, 23 y 34 m.

Tabla 1
Intervalos y promedios de algunos índices geoquímicos para el Pozo Álvaro Barba a las profundidades de 3, 23 y 34 m

Pozo	Prof. (m)	Mezcla (%)	Eh (mV)	ΔSO_4^{2-}	ΔHCO_3^-	ΔCa^{2+}	ΔMg^{2+}	IS Calcita	IS Dolomita
A. Barba	3	1,2-3,9	-157-170	-0,8-0,7	-3,0-0,6	-5,0-0,5	-0,9-3,1	-1,0-1,1	-0,7-2,0
		2,5	21,0	0,3	-1,0	-1,5	-0,02	0,5	1,0
A. Barba	23	4,0-7,0	-190-(-94)	-27-(-1,1)	-4,3-(-1,1)	-1,13-61,4	-13,6-(-0,1)	-1,5-1,0	-3,3-2,1
		39,1	-147,7	-16,3	-3,4	39,8	-9,3	-0,53	-1,2
A. Barba	34	89-101	-172-(-26)	-6-5,4	-0,2-3,0	3,2-9,5	-10,3-10,6	0,3-1,2	1,0-3,0
		95,5	-89,6	0,02	2,2	5,3	-1,2	0,6	1,8

Analizando los resultados obtenidos (tabla 1 y figura 1) para cada una de las profundidades en que fueron tomadas las muestras se tiene, para la profundidad de 3 m, con el menor porcentaje de mezcla y la mayor variación en los potenciales redox, que los deltas iónicos promedios para los iones que se analizan son muy pequeños, marcándose más la diferencia entre las concentraciones reales y teóricas de mezcla en los iones Ca^{2+} y HCO_3^- , con deltas iónicos negativos. De forma tal, que se puede decir, que excepto para estos dos últimos iones, las concentraciones de los restantes responden a las de la mezcla conservativa y que debido a los valores negativos de los deltas iónicos para el Ca^{2+} y HCO_3^- , a esta profundidad (3 m), prevalece el fenómeno de precipitación de carbonatos, favorecido por la sobresaturación respecto a la calcita y a la dolomita que presentan dichas aguas.

A los 23 m de profundidad se observan las mayores variaciones en el ΔSO_4^{2-} con un valor promedio de 16,3 meq/L y potencial redox promedio de -147,7 mV, poniéndose de manifiesto la ocurrencia del proceso de reducción de sulfatos con gran intensidad. En contraposición a lo anterior para el ion calcio se obtiene que sus deltas iónicos alcanzan los máximos valores positivos (valor promedio de 39,8 meq/L), lo cual puede ser indicativo de una disolución extra de carbonato (corrosión química), siempre que no exista ningún otro proceso modificador, como puede ser el intercambio iónico inverso, responsable de este incremento.

No ocurre lo mismo en el caso de los iones bicarbonato y magnesio, cuyos deltas iónicos a esa profundi-

dad (23 m) alcanzan los valores más negativos (tabla 1). Esto indica que hay algún proceso modificador responsable de la extracción de estos iones de la solución, el mismo podría ser muy bien la precipitación de dolomita, puesto que la progresiva disminución de los contenidos de Mg^{2+} , y el simultáneo incremento de los contenidos de Ca^{2+} , acompañados también de la disminución de las concentraciones de los iones bicarbonatos, revelan procesos de dolomitización, los cuales pueden estar, en este caso, favorecidos por las bajas concentraciones de iones sulfatos¹⁷ debido a los procesos de reducción de sulfatos que se dan con gran intensidad y por las altas relaciones $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ que se alcanzan en estas aguas con tan alto porcentaje de mezcla (valor promedio, 39,1%).

El comportamiento de los deltas iónicos a la profundidad de 34 m tiene también sus peculiaridades con variaciones marcadas en los ΔCa^{2+} , ΔHCO_3^- y ΔMg^{2+} , donde para los iones calcio y bicarbonato los deltas iónicos son positivos, mientras que para el magnesio son negativos (tabla 1). A esta profundidad donde los porcentajes de mezcla alcanzan sus máximos valores, se puede observar el predominio de procesos de disolución y precipitación de carbonatos con aguas sobresaturadas tanto con respecto a la calcita como a la dolomita, alcanzándose los máximos valores de los índices de saturación para ambos minerales.

Como se ha visto anteriormente, a la profundidad de 23 m los valores de los ΔCa^{2+} pueden estar influenciados por varios fenómenos modificadores; la reducción de sulfatos, intercambio iónico inverso y disolución y precipitación de carbonatos (dolomitización). Puesto que

en este trabajo se pretende ver la influencia de la reducción de sulfatos en específico, se tiene que en la figura 2, donde se correlacionan los ΔCa^{2+} más los ΔHCO_3^- que no provienen del intercambio iónico inverso, ni de la dolomitización [$(\Delta\text{Ca}^{2+} + \Delta\text{HCO}_3^-) - (\Delta\text{Mg}^{2+} + \Delta\text{Na}^+)$], con los ΔSO_4^{2-} , se obtiene que sólo a los 23 m de profundidad existe una buena correlación. De forma tal que mientras más negativos se hacen los ΔSO_4^{2-} , más crece el incremento de los iones calcio más bicarbonatos, lo cual muestra la influencia del proceso de reducción de sulfatos en la disolución de los carbonatos por corrosión química producto de la mezcla agua dulce-agua de mar.

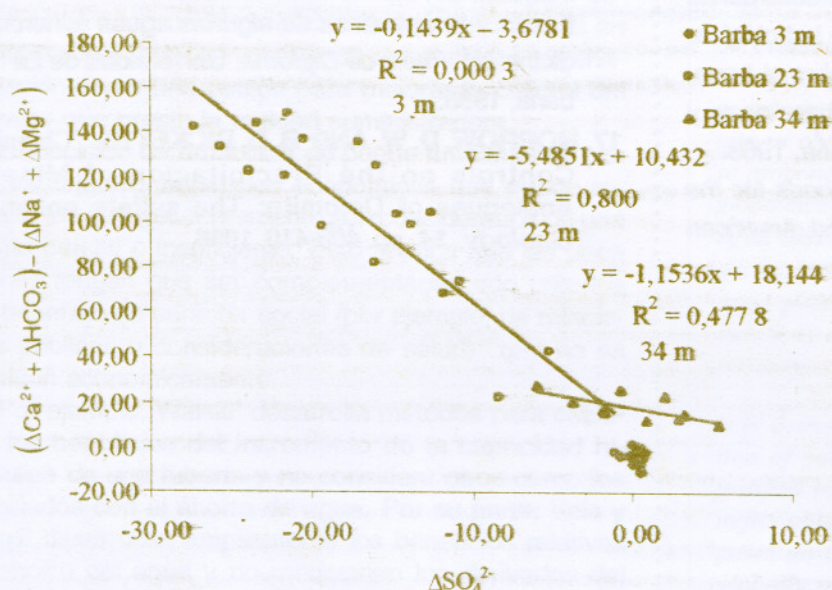


FIG. 2 Correlación de los ΔCa^{2+} más los HCO_3^- no procedente del intercambio iónico inverso ni de la dolomitización con los ΔSO_4^{2-} .

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos hasta el presente, indican que en el Pozo Álvaro Barba (tramo Güira-Quivicán de la Cuenca Sur de La Habana), ocurren procesos de mezcla de aguas de diferente naturaleza, los cuales producen modificaciones en la composición química de las aguas, complicando la hidroquímica del sistema. Estas modificaciones pueden ser evaluadas cuantitativamente a partir del comportamiento de los deltas iónicos a las diferentes profundidades, que muestra la estratificación de la zona de mezcla agua dulce-agua de mar. De los procesos modificadores que se ponen de manifiesto en la hidrogeoquímica de este pozo, el más significativo

es la reducción anaerobia de iones sulfatos, el cual produce a su vez, incrementos en los contenidos de los iones calcio y bicarbonato a expensas del material carbonatado del acuífero, corrosión química. Estos cambios pueden ser incrementados debido a la actividad del hombre y como resultado de ello afectarse la porosidad y permeabilidad del acuífero, incrementándose la porosidad secundaria por cavernamiento y el deterioro de la calidad de sus aguas.

REFERENCIAS

1. GIMÉNEZ, E.: "Caracterización hidrogeoquímica de los procesos de salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Castellón (España)", *Tesis Doctoral*, 469 pp., 1994.
2. FAGUNDO, J.R., P. GONZÁLEZ, V. FERRERA, G. BENÍTEZ Y R. FURET: "Intensificación de la corrosión química por la actividad humana en los acuíferos kársticos del occidente de Cuba", en: *Contribuciones a la Hidrogeología y Medio Ambiente en Cuba*, pp. 51-67, Eds. J.R. Fagundo, J.M. García, A. Álvarez-Nodarse, I. Morell, Universidad de Castellón, 1996.
3. GONZÁLEZ, P., V. FERRERA, G. BENÍTEZ, J.R. FAGUNDO Y L. SÁNCHEZ: "Estudios experimentales de disolución de roca carbonatada en condiciones de mezcla agua dulce-agua de mar", en: *Contribuciones a la Hidrogeología y Medio Ambiente en Cuba*, pp. 357-366, Eds. J.R. Fagundo, J.M. García, A. Álvarez-Nodarse, I. Morell, Universidad de Castellón, 1996.
4. GONZÁLEZ, P., G. BENÍTEZ, M. SÚAREZ Y J.R. FAGUNDO: "Corrosión química por mezcla de aguas de diferente naturaleza", en: *Contribución a la Educación y la Protección Ambiental. Hombre y Medio Ambiente*, pp. 64-68, Ed. Academia, Ciudad de La Habana, 1998.
5. ERASO, A.: "Le rôle des facteurs physico-chimiques dans le processus de karstification". *Ann. Speleol.*, 30 (4): 576-580, 1975.
6. MORELL, I.; E. GIMÉNEZ, M. V. ESTELLER: "Comportamiento iónico y procesos físico-químicos en acuíferos detríticos costeros de las Planas de Oropesa", Castellón y Gandía", *Hidrogeología* 3:21-34, 1988.