

UNIVERSIDAD DE ORIENTE NÚCLEO DE SUCRE ESCUELA DE CIENCIAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

HIDROGEOQUÍMICA DE AGUAS TERMALES DE LAS ZONAS DE EL PILAR Y LOS IPURES, ESTADO SUCRE, VENEZUELA (Modalidad: Tesis de Grado)

VÍCTOR HUGO LÓPEZ LÓPEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2013 HIDROGEOQUÍMICA DE AGUAS TERMALES DE LAS ZONAS DE EL PILAR Y LOS IPURES, ESTADO SUCRE, VENEZUELA

APROBADO POR:

Dra. Maj Britt Mostue Asesora

6 Inente m alinhana

Jurado Principal Dra. María Valentina Fuentes H.

Jurado Principal Dr. Gregorio Martínez

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a esa fuente de energía noble y creadora que llamamos Dios. A Damaris López, la mejor madre del mundo, por su admirable esfuerzo para ayudarme a cumplir mis metas, nuestras metas. A mi abuelita María López por sus cuidados y bendiciones, desde pequeño, brindándome su amor y cariño que eternamente agradeceré. A mi abuelo Hugo Segura que vive siempre en mi memoria. A mi tía Yrma Segura, mis tíos y primos, por ayudarme a ir comprendiendo la vida misma. A mi novia, María Gabriela, por darme su apoyo en los momentos más complicados. A todos mis amigos, compañeros de carrera, profesores; quienes de muchas maneras, me ayudaron a entender que el camino era largo y tortuoso, que son muchos retos, pero hay que superarlos.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad De Oriente, por ser mí casa de estudios y al Departamento de Química, a quienes les debo mi formación profesional. A mis familiares, amigos, compañeros, profesores y técnicos que me ayudaron de muchas maneras para alcanzar esta meta. Especialmente a la Profa. Maj Britt Mostue, por mostrar siempre su confianza en mí en todos estos años. Al Lcdo. José Luis Benítez, al Lcdo. Anibal Vallejo, a la Lcda. Maricelis López, por ofrecerme su valiosa ayuda para la realización de este trabajo. Al Instituto Oceanográfico de Venezuela (IOV). Al Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCAUDO) y a la Profa. Luisa Rojas, por su colaboración en la realización de los análisis por ICP-OES. Al Centro Interamericano de Investigación Ambiental y Territorial (CIDIAT) por permitirme realizar los análisis isotópicos en sus instalaciones. Al Dr. Franco Urbani por el aporte de material bibliográfico. En definitiva, a todas las personas que estuvieron relacionadas con este trabajo, les estaré siempre agradecido. Al Prof. Luis Alfredo Montes, quien me inculcó la motivación por estudiar química y al Prof. Edgar Márguez, quien siempre tuvo una palabra de estímulo para conseguir mis objetivos; sus palabras y consejos han sido de gran ayuda para mí.

ÍNDICE

	Pág.
LISTA DE TABLAS	IX
LISTA DE FIGURAS	X
RESUMEN	XI XII
INTRODUCCIÓN	1
EL CALOR DE LA TIERRA	2
MANIFESTACIONES GEOTÉRMICAS	3
Origen	
Aplicaciones	4
AGUAS TERMALES	5
Clasificación de las aguas termales	6
Aguas termales en Venezuela	7
HIDROGEOQUÍMICA	8
GEOTERMÓMETROS QUÍMICOS	10
Geotermómetros de Na-K	11
Geotermómetro de Na-K-Ca	12
Geotermómetros de sílice	12
ESTUDIOS ISOTÓPICOS	13
METODOLOGÍA ÁREA DE ESTUDIO	17 17
Zona Las Pailas	17
Zona Hacienda Aguasana	
Zona Los Ipures	
POSICIÓN GEOGRÁFICA	
TOMA DE MUESTRAS	
MEDICIÓN DE LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS	21
Temperatura	21
Conductividad y sólidos disueltos totales (SDT)	21
рН	21
ANÁLISIS EN EL LABORATORIO	21

Determinación de cationes metálicos	21
Determinación de cloruros (Cl ⁻) mediante el método de Mohr	22
Determinación de sulfatos (SO4 ²⁻) por fotocolorimetría	22
Determinación de carbonatos (CO ₃ ²⁻) y bicarbonatos (HCO ₃ ⁻) por tit	ulación 23
Diagrama de Piper	
Diagrama de Gibbs	
Determinación de relaciones isotópicas de ² H y ¹⁸ O mediante espectrometría laser	
CÁLCULO DE GEOTERMÓMETROS QUÍMICOS	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
PARAMETROS MEDIDOS IN SITU	
	Pág.
Temperatura	
Potencial de hidrógeno (pH)	33
Conductividad y solidos disueltos totales (SDT)	34
ANÁLISIS DE LABORATORIO	35
Cationes mayoritarios	35
Sodio (Na ⁺)	
Potasio (K^+)	36
Calcio (Ca ²⁺)	37
Silicio (Si ⁴⁺)	38
Magnesio (Mg ²⁺)	39
Aniones mayoritarios	39
Cloruro (Cl ⁻)	40
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	41
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	42
Componentes minoritarios	
Balance iónico	
Diagrama de Piper	
Diagrama de Gibbs	
Isótopos oxígeno 18 (¹⁸ O) y deuterio (² H)	

GEOTERMÓMETROS QUÍMICOS	
Zona Las Pailas	
Zona Hacienda Aguasana	
Zona Los Ipures	
CONCLUSIONES BIBLIOGRAFÍA APÉNDICE	

LISTA DE TABLAS

		Pág.
1	Coordenadas geográficas de las zonas en estudio	20
2	Parámetros fisicoquímicos medidos in situ	
3	Concentración de las especies catiónicas mayoritarias	35
4	Concentración de las especies aniónicas mayoritarias	40
5	Concentración de las especies minoritarias	44
6	Valores de las relaciones isotópicas de ¹⁸ O y ² H	50

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
1	Mapa del estado Sucre. Falla de El Pilar	8
2	Zonas de estudio, estado Sucre. Mapa geológico de Venezuela	1
3	Modelo de diagrama de Piper	25
4	Modelo de diagrama de Gibbs	26
5	Comparación entre cationes y aniones mayoritarios.	46
6	Diagrama de Piper	47
7	Diagrama de Gibbs de las aguas estudiadas	48
8	Valores de $\delta^{18}O$ vs δ^2H	51
9	Temperaturas de reservorio para las estaciones de Las Pailas	53
10	Temperaturas de reservorio para las estaciones de Hacienda Aguasana	a54
11	Temperaturas de reservorio para las estaciones de Los Ipures	55
12	Comparación de temperaturas de reservorio entre zonas	56

LISTA DE ABREVIATURAS

- GPS Sistema de Posicionamiento Global, por sus siglas en ingles
- LML Línea Meteórica Local
- LMM Línea Meteórica Mundial
- STD Sólidos Totales Disueltos
- V-SMOW Estándar del Agua Media Oceánica de Viena

RESUMEN

Se analizaron algunas fuentes de aguas termales de sitios cercanos a El Pilar y Los Ipures, en el estado Sucre. En total se estudiaron 13 estaciones. Se determinaron parámetros fisicoquímicos in situ: temperatura, pH, conductividad y sólidos disueltos totales. En relación con la temperatura, en la zona de Las Pailas, las aguas son hipertermales, con valores entre 82,2 y 90,1°C; en la Hacienda Aguasana son hipertermales y mesotermales, con valores entre 39,3 y 55,8 °C; mientras que, en Los Ipures, son mesotermales, con valores entre 41,8 y 45,0°C. Respecto al pH, algunas aguas son ligeramente ácidas y otras, ligeramente básicas. Todas son altamente mineralizadas, con conductividades entre los 7,80 y 15,97 mS/cm. Además, se determinó la presencia de componentes mayoritarios: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ y Si⁴⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ y HCO₃⁻. Las aguas de Las Pailas son de tipo cloruradas-sódicas, las de la Hacienda Aquasana son cloruradas-sulfatadas-sódicas y de Los Ipures son bicarbonatadas-sódicas. Entre los componentes minoritarios se encontraron Zn²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺ y Mn²⁺. Para estimar las temperaturas de reservorio de las fuentes termales, se calcularon geotermómetros guímicos de Na-K, Na-K-Ca y sílice, los cuales arrojaron los siguientes intervalos de temperaturas: en Las Pailas, entre 115 y 359°C; en la Hacienda Aguasana entre 62 y 260°C; y en Los Ipures, entre 59 y 123°C. Por último, el análisis de los isotopos ²H y ¹⁸O indicó que estas aguas termales provienen de fuentes meteóricas, las cuales se infiltran y, una vez en contacto con la fuente de calor, producen la termalidad observada.

INTRODUCCIÓN

Según estimaciones, la Tierra posee alrededor de 0,4% en volumen de agua dulce, la cual se encuentra química y físicamente confinada en rocas y minerales dentro de la corteza y el manto terrestre. Se cree que la mayoría del agua de la hidrosfera se ha originado durante el proceso de desgasificación del manto de la Tierra, ocasionado por las erupciones volcánicas y la lava que asciende a la superficie (basalto), durante los 5 mil millones de años de existencia de nuestro planeta (Mook, 2002). No obstante, es sabido que la Tierra ha estado expuesta a colisiones con cuerpos cósmicos, incluyendo a los cometas que contienen hielo, razón por la cual, parte del agua del planeta podría ser de origen extraterrestre (Kotwicki, 1991).

El movimiento del agua en nuestro planeta se debe a dos grandes fenómenos naturales: el ciclo hidrotectónico y el ciclo hidrológico.

El primero de ellos es impulsado por medio de corrientes de convección térmica que mueven la litosfera rígida, como una capa flotante por encima de la astenosfera. El magma asciende a través de las fracturas del suelo oceánico, originando nueva corteza oceánica. Como resultado, la litosfera se aleja del centro de separación. En el otro lado de la celda de convección, la litosfera se deprime formando la llamada zona de subducción. En la región del manto donde la antigua litosfera desaparece, el agua procedente del océano es arrastrada junto con la corteza a unos cientos de kilómetros de profundidad, donde acaban por involucrarse en el refundido de sedimentos que dan lugar al nuevo magma. De esta manera, nuevamente se escapa una parte del agua asociada a la actividad volcánica y magmática. Este ciclo actúa en una escala de tiempo geológica de millones de años y es cuantitativamente despreciable si se compara con la cantidad y distribución de agua del ciclo desarrollado en la superficie terrestre y en la atmósfera inferior (Mook, 2002).

El ciclo hidrológico, por otro lado, es el factor más influyente en la circulación continua del agua en la hidrosfera. Éste puede ser descrito como un sistema de diferentes reservorios entre los cuales se intercambian agua, solutos y energía. A gran escala, esta circulación es provocada por la energía térmica procedente de la radiación solar, la energía potencial y la presión causada por la gravedad. A pequeña escala, las fuerzas capilares y de ósmosis tienen protagonismo en el transporte de agua (en el suelo y en las plantas), mientras que, la energía geotérmica, produce corrientes de convección termo-minerales en los acuíferos profundos (Mook, 2002).

Se estima que la cantidad total de agua en la hidrosfera es de 1,4-109 km3, de la cual 96% reside en los océanos. El 4% restante está formado por agua dulce, que existe y se mueve sólo en virtud del proceso de destilación continuo que transforma el agua salada en agua dulce por medio de la evaporación y su posterior condensación. La mayoría del agua dulce se encuentra más o menos acumulada en los casquetes polares, icebergs y glaciares, sobre todo en la Antártida y en Groenlandia (Mook, 2002).

EL CALOR DE LA TIERRA

Desde la antigüedad, la gran diversidad de fenómenos naturales en nuestro planeta dio lugar a muchas ideas cosmológicas, así como las más diversas explicaciones para fenómenos comunes, como el volcanismo y las fuentes termales.

En la actualidad, no se tiene un conocimiento directo de la distribución del calor y sus fuentes dentro de la Tierra o de las proporciones en que éste es transferido por conducción, radiación o convección. No obstante, una teoría aceptada explica el origen de este calor por la desintegración de elementos radiactivos como el uranio, el torio y el potasio, contenidos en el interior del planeta. Aunado a esto, existen avances en el conocimiento del comportamiento

térmico de la Tierra mediante trabajos basados en consideraciones termodinámicas, en la teoría del estado sólido y en cálculos de la historia térmica de la Tierra. Esas discusiones establecen algunos límites para las temperaturas estimadas en el interior de hasta 6500°C en el núcleo del planeta.

La transferencia gradual de la energía térmica del interior a la superficie de la tierra, denominado flujo de calor, es un proceso desencadenante de diversos fenómenos geológicos. El flujo de calor se expresa en función del aumento de temperatura con la profundidad, lo cual se conoce como gradiente geotérmico, relacionándose con la conductividad térmica de las rocas presentes (Urbani, 1992).

MANIFESTACIONES GEOTÉRMICAS

Se conoce como manifestación geotérmica a toda expresión superficial formada por la acción de fluidos (agua líquida, vapor de agua o gases diversos) procedentes de algún "reservorio" caliente en profundidad. Los tipos más comunes son: las fuentes termales, las fumarolas, los géiseres, las zonas de alteración (como azufrales o sulfataras), las emisiones de gases o vapores y los manantiales de aguas frías procedentes de acuíferos calientes o con evidencias históricas de mayores temperaturas (Urbani, 1992).

Origen

Estos fenómenos se deben a que determinadas zonas de la litosfera están sometidas a tensiones que generan gran cantidad de calor y presión, produciéndose fracturas y fallas, por las cuales pueden ascender desde el manto, magmas y masas de rocas incandescentes, en estado de fusión total o parcial, con pequeñas cantidades de materias volátiles (agua, dióxido carbónico, ácidos sulfúrico y clorhídrico, entre otros). Si las condiciones tectónicas son favorables, los magmas, por su movilidad, pueden ejercer un empuje hacia arriba y romper la costra superficial de la Tierra, formando volcanes por los que se desparraman lavas, cenizas y gases. Se estima que, para una determinada cantidad de magma arrojado por un volcán, un volumen diez veces mayor permanece debajo de la superficie formando cámaras magmáticas, las cuales calientan las rocas circundantes. Si esas rocas son permeables o están fracturadas y existe circulación de agua subterránea, ésta última capta el calor de las rocas, ascendiendo hasta la superficie a través de grietas o fallas, dando lugar a la formación de estas manifestaciones (Llopis y Rodrigo, 2008).

Aplicaciones

El uso por parte de la especie humana de fenómenos naturales debidos al calor interno de nuestro planeta, se conoce desde la antigüedad. Los manantiales de aguas calientes fueron lugares predilectos de concurrencia y, en los escritos más antiguos de las culturas orientales, se menciona el uso de estas aguas para fines fundamentalmente medicinales (Urbani, 1992).

Además del uso médico-turístico de las fuentes termales, existen numerosas aplicaciones como el secado de productos agrícolas, la calefacción ambiental en países de clima frio y procesos industriales que requieran aguas calientes para la generación de vapor utilizable en calderas. Es importante señalar que, en algunos sistemas geotérmicos, es posible su aprovechamiento para la generación de energía eléctrica (Urbani, 1992).

En este sentido, Llopis y Rodrigo (2008) han establecido cuatro categorías para la energía geotérmica y sus posibles aplicaciones, en función de la temperatura:

- Alta (>150°C): Estos sistemas permiten transformar directamente el vapor de agua en energía eléctrica.

- Media (90 y 150°C): Permiten producir energía eléctrica utilizando un fluido de intercambio, que es el que alimenta a las centrales.

- Baja (30 y 90°C): Su contenido en calor es insuficiente para producir energía eléctrica, pero es adecuado para calefacción de edificios y en determinados procesos industriales y agrícolas.

- Muy baja (<30°C): Puede ser utilizada para calefacción y climatización, necesitando emplear bombas de calor.

En algunos casos, los usos estarán influenciados por las condiciones ambientales y culturales de las zonas donde se produzcan tales manifestaciones.

En muchos países se genera electricidad a partir de energía geotérmica, entre ellos, Islandia, Nueva Zelanda, México, El Salvador, Estados Unidos, China, Alemania, Francia, Japón, Rusia y otros. Muchos de estos lugares coinciden con los cinturones sísmicos y/o áreas de volcanismo reciente. Los fluidos geotérmicos también se usan con fines no eléctricos en Argentina, Bélgica, Canadá, Colombia, Dinamarca, Egipto, Indonesia, Italia, Noruega, Kenia, India y otros. Para el año 2000 unos 58 países informaron sobre el uso directo de estos recursos, entre los que se encuentra Venezuela (Dickson y Fanelli, 2003).

En nuestro país, los usos que se le han dado a las fuentes termales conocidas, se enfocan totalmente en los tratamientos médicos y con fines turísticos.

AGUAS TERMALES

Las aguas termales son aguas subterráneas que poseen temperaturas superiores a la temperatura media anual del lugar donde emanan, siendo formadas en el interior de la Tierra y emergiendo espontáneamente o a través de perforaciones. Estas aguas, también, son llamadas mineromedicinales por sus características físicas y químicas, pudiendo ejercer efectos terapéuticos. En general contienen flúor, hierro, boro, yodo, cromo, azufre, sodio, calcio, fósforo, arsénico, potasio y silicio, entre otros elementos, en proporciones variadas (Castany, 1971). No obstante, aproximadamente más del 99% de las sustancias disueltas en un cuerpo de agua natural corresponde a los aniones CI^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- ; los cationes Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} y; los no iones SiO_2 , CO_2 y O_2 (Doménico y Schwartz, 1998).

Clasificación de las aguas termales

Atendiendo a su composición, Ojeda (1992) señala que las aguas termales pueden ser clasificadas de la siguiente manera:

– Bicarbonatadas: Ricas en CO_2 , generalmente, pobres en SO_4^{2-} . Presentan una alta concentración de HCO_3^{-} .

Bicarbonatadas sódicas: Además de ser ricas en HCO₃⁻, presentan una fuerte proporción de Na⁺ y K⁺ en comparación con el Ca²⁺.

Bicarbonatadas cálcicas: En este caso el contenido de iones Ca²⁺ o
Mg²⁺, puede llegar a ser igual o superior a los iones Na⁺ y K⁺.

 Bicarbonatadas mixtas cloruradas: Contienen altas concentraciones de HCO₃⁻ y Cl⁻.

Cloruradas sódicas: Con una fuerte concentración de sales disueltas,
predomina la concentración de Cl⁻. Son ricas en Na⁺.

- Sulfatadas: Tiene un elevado contenido de iones SO_4^{2-} y son ricas en cationes Na^+ y K^+ .

Sulfatadas sódicas: Tienen un contenido de Ca²⁺ y Mg²⁺ inferior al de Na⁺
y K⁺, siendo ricas en SO₄²⁻.

 Sulfuradas: Se caracterizan por la presencia de compuestos sulfurados y de H₂S libre o combinado.

- Sulfuradas sódicas: Presentan sulfuro sódico. Puede suponerse que éstas deriven, en algunas ocasiones, de las aguas sulfatadas sódicas.

- Sulfatadas cálcicas: Presentan un descenso en el contenido de Na⁺ y K⁺, lo que implica una proporción mayor de Ca²⁺ y Mg²⁺. Presentan H₂S libre, procedente de la reducción de bisulfatos cálcicos o de sulfatos cálcicos.

Por otro lado, atendiendo al criterio de temperaturas de los fluidos superficiales (Armiejo y San Martín, 1994), se pueden catalogar como:

- Frías: con temperaturas inferiores a 20°C.
- Hipotermales: con temperaturas entre 20 y 35°C.
- Mesotermales: con temperaturas entre 35 y 50°C.
- Hipertermales: con temperaturas superiores a 50°C.

Aguas termales en Venezuela

Como ya se ha mencionado, en nuestro país, el principal uso que les han dado a las aguas termales es el médico-turístico, aunque en forma empírica, sin control médico adecuado de los pacientes y con instalaciones deficientes para tales fines (Urbani, 1992).

En algunos casos, puede verse cómo la población local ha aprovechado las aguas termales como lavaderos de ropa públicos, para cocinar directamente en las fuentes y, como indica Urbani (1992), "un curioso caso de calentamiento de una incubadora de huevos, en una pequeña industria avícola del área de Ño Carlos, Tunapuy, estado Sucre".

Precisamente, en el estado Sucre, existen muchos lugares turísticos que emplean este tipo de recursos, siendo el estado del país con la mayor atracción respecto a aguas termales con características especiales (Redondo *et al.*, 1984; citado por Vallejo, 2010).

Uno de los sitios que goza de numerosas fuentes de aguas termales es la localidad de El Pilar, cuyo mayor atractivo es la zona de Aguas Calientes, donde se pueden encontrar fuentes termales con temperaturas que oscilan entre los

70 y 100°C. Otros sitios, no menos importantes, donde suceden manifestaciones termales, se localizan en la región de Los Ipures, donde se pueden encontrar temperaturas entre los 35 y 55°C (Urbani, 1984).

A pesar de lo complejo que puede ser dar una explicación de la existencia de tantas manifestaciones hidrotermales en este estado, se ha sugerido que, debido a la presencia del sistemas de fallas de El Pilar (mostrada en la Figura 1), el origen de aguas tan calientes en esa zona se atribuye a la persistente actividad tectónica y, también, a la presencia de un "plutón granítico" con muy alta temperatura, el cual alcanzaría un equilibrio térmico en miles de años (Urbani, 1984).

En la siguiente figura se muestra la falla de El Pilar, en el estado Sucre. En ella, se puede apreciar como prácticamente ésta falla divide el estado en dos partes, siendo a lo largo de la misma, donde ocurren la mayor cantidad de sismos y donde se localizan la mayor cantidad de fuentes termales.



Figura 1. Mapa del estado Sucre. Falla de El Pilar.

HIDROGEOQUÍMICA

La interpretación química del agua subterránea, incluyendo las manifestaciones hidrotermales, se utiliza, junto con la geología e hidrogeología, como un auxiliar para entender y conocer el funcionamiento de los acuíferos para lograr la planeación de una mejor y más racional explotación (CEASG, 1998).

La hidrogeoquímica se fundamenta en los procesos de circulación del agua. El agua que se encuentra en los acuíferos proviene principalmente de la lluvia. Parte de ésta, al precipitarse sobre la corteza terrestre, se infiltra y corre a través de las fracturas o de los intersticios de las rocas. Al circular por el subsuelo, entra en contacto con diferentes materiales, disolviendo las sales y minerales que los forman y produciendo cambios en su composición. Por lo tanto, la química de las aguas naturales dependerá de la solubilidad y composición de las rocas a través de las cuales circula, así como de factores que afecten la solubilidad, como la temperatura, el área de contacto, la velocidad de circulación, la longitud de recorrido y otras variables (CEASG, 1998).

El análisis químico del agua puede poner de manifiesto algunas características fundamentales de las manifestaciones termales, como la temperatura aproximada de almacenamiento y la posible litología de la formación en profundidad (aunque las relaciones agua-litología no siempre son fáciles de establecer), entre otros. Para ello, se realizan análisis de campo (*in situ*) de parámetros como temperatura del agua, sólidos disueltos totales (SDT), conductividad y pH; análisis de laboratorio para determinar las especies químicas mayoritarias (concentraciones superiores a 1,0 mg/l) y minoritarias (concentraciones 1,0 mg/l), las relaciones isotópicas y otros que permitan complementar la información obtenida con los anteriores (Albert *et al.,* 1979).

Para tiempos de residencia largos, en los que el fluido termal llega a equilibrarse químicamente con la roca almacén, la aplicación de geotermómetros químicos permite calcular la temperatura, en profundidad, a la cual ha tenido lugar el último equilibrio agua-roca. La coincidencia de los órdenes de magnitud de las temperaturas derivadas de la aplicación de estos geotermómetros, basados en criterios químicos distintos, permite cerciorarse de las condiciones térmicas reinantes en el reservorio. Una vez conocida esta

9

temperatura, el estudio termodinámico del comportamiento del agua con diferentes minerales tipo, en las condiciones calculadas, permite deducir la naturaleza petrológica de la roca almacén con cierta aproximación (Albert *et al.,* 1979).

GEOTERMÓMETROS QUÍMICOS

Los geotermómetros son ecuaciones que permiten calcular las temperaturas de reservorio de aguas termales en función de la combinación lineal de los logaritmos de las concentraciones de ciertos solutos presentes en el fluido (Fournier, 1979, 1981; Fouillac y Michard, 1981). Existen diversos tipos de geotermómetros dependiendo de la naturaleza de los componentes seleccionados, entre ellos: geotermómetros químicos, geotermómetros de gases y geotermómetros isotópicos, de los cuales sólo los primeros serán de interés en este trabajo.

El argumento fundamental para la proposición de un geotermómetro químico es que algunas de las reacciones que ocurren entre la roca y el fluido térmico alcanzan un estado de equilibrio, el cual define ciertas condiciones de presión, temperatura y concentración. Bajo estas circunstancias, la combinación lineal de las concentraciones de los componentes de la reacción reflejará la dependencia de la temperatura con respecto a la constante de equilibrio de dicho estado en particular (CEASG, 1998).

La mayoría de los geotermómetros propuestos se han desarrollado mediante procedimientos de regresión lineal empírica, sin considerar reacciones específicas roca-fluido (Urbani, 1992).

La importancia del empleo de estas ecuaciones para estimar, aunque de manera empírica, la temperatura de reservorios geotérmicos, reside en que se evita la perforación de los pozos, que de otra manera seria necesaria para conocer la temperatura en profundidad con las implicaciones económicas que ello conlleva. Esto deriva en un ahorro importante en los costosos proyectos de introspección geológica de yacimientos geotérmicos.

Entre los geotermómetros más utilizados se encuentran los geotermómetros de Na-K, el de Na-K-Ca y los geotermómetros de sílice.

Geotermómetros de Na-K

Estos geotermómetros se basan en que la partición de álcalis entre la solución y la fase sólida es dependiente de la temperatura. De esta manera, las relaciones de álcalis pueden dar indicación de la temperatura en el subsuelo.

Desde 1960, muchos autores han utilizado la relación Na/K como geotermómetro, proponiendo relaciones empíricas ello. Éstos para geotermómetros se fundamentan en la suposición de que las relaciones de concentración entre los iones sodio y potasio están controladas por un equilibrio mineralógico simple entre feldespatos y micas, los cuales son los minerales que contienen las mayores proporciones de tales especies. La variación de esta relación se debe, esencialmente, al intercambio catiónico en feldespatos alcalinos. El problema, para la explicación de las reacciones que ocurren, está en definir los tipos de feldespatos que presenta originalmente la roca, ya que un mismo mineral puede presentar polimorfos de alta o baja temperatura. De manera general, las temperaturas obtenidas mediante estos geotermómetros, son las más altas (Urbani, 1992).

A pesar del afinamiento sucesivo que ha tenido este geotermómetro, la experiencia generalizada es que concuerda muy bien para aguas de pozos con reservorios de temperaturas entre 150 y 200°C o superiores, pero casi siempre da valores estimados anormalmente altos cuando se aplica a ambientes de temperaturas menores. Esto puede ser debido a que a temperaturas altas, el intercambio iónico entre los feldespatos puede ser el factor controlante básico, mientras que, a bajas temperaturas, otros minerales como las arcillas, micas y

zeolitas, pueden ser las que controlan este proceso (Urbani, 1992).

Geotermómetro de Na-K-Ca

Este geotermómetro fue propuesto, por primera vez, como una mejora del geotermómetro de Na-K, ya que incluye una corrección para la concentración de calcio y también es más confiable para temperaturas menores de 150°C (Fournier y Truesdell, 1973).

Este geotermómetro es uno de los más utilizados. Tiene la ventaja de que, al considerar la participación del calcio, el cual es un elemento común en aguas naturales, se pueden obtener mejores resultados.

Con este algoritmo, se pretende reflejar el equilibrio del agua con minerales como los feldespatos alcalinos, silicatos o carbonatos de calcio, arcillas, zeolitas y similares (Urbani, 1992).

Geotermómetros de sílice

Urbani (1992) señala que los geotermómetros de sílice se basan en la variación de la solubilidad del cuarzo con respecto a la temperatura, asumiendo que no existe precipitación de sílice, no hay pérdida de vapor y no se presentan mezclas de aguas. Las temperaturas obtenidas con estos geotermómetros son las más bajas en comparación con los anteriores.

La solubilidad de los minerales cambia en función de la temperatura y la presión, por lo cual, el contenido de SiO2 en el agua de un pozo termal puede correlacionarse con la última temperatura de equilibrio con el mineral. No obstante, estos resultados pueden verse influenciados por la existencia de diferentes minerales de sílice en los reservorios termales, los cuales pueden tener distintas solubilidades.

En la mayoría de las aguas naturales, la concentración de SiO2 disuelto

no está afectada por factores como los iones comunes, la formación de complejos, ni por la pérdida de sustancias volátiles, como ocurre con la mayoría de los demás constituyentes disueltos. Esto constituye una ventaja respecto a los otros geotermómetros. Sin embargo, los geotermómetros de sílice, como todos los que utilizan la concentración de un solo componente, están muy afectados por la mezcla de aguas termales con aguas subterráneas frías, pudiendo esto reducir los estimados de temperatura. Es por este tipo de inconvenientes que la temperatura estimada con el geotermómetro de SiO2, generalmente, proporciona el límite inferior para el reservorio en estudio.

ESTUDIOS ISOTÓPICOS

Las técnicas isotópicas sirven para resolver los siguientes problemas: (i) la identificación del origen de las aguas subterráneas, (ii) la determinación de su edad, (iii) la velocidad y la dirección del flujo, (iv) la relación entre las aguas superficiales y las subterráneas, (v) las posibles conexiones entre diversos acuíferos y (vi) los parámetros de porosidad, transmisividad y dispersividad locales de un acuífero, entre otros. El costo de estas investigaciones es, a menudo, pequeño frente al de las efectuadas empleando técnicas hidrológicas tradicionales y, además, permite recopilar información imposible de obtener por otros métodos (Mook, 2002).

La hidrología isotópica puede dividirse en dos ramas principales: hidrología basada en isótopos ambientales e hidrología basada en isótopos artificiales. La primera utiliza las variaciones isotópicas que tienen lugar en las aguas como consecuencia de procesos naturales y que, debidamente observadas e interpretadas, permiten resolver algunos problemas hidrológicos partiendo del conocimiento general de las variaciones isotópicas en la naturaleza. La hidrología basada en isótopos artificiales recurre al empleo de isótopos radiactivos que se inyectan en el sistema objeto de estudio, procediéndose seguidamente a observar la evolución de la concentración del isótopo empleado (OEIA, 1977).

Los isótopos del oxígeno y del hidrógeno, son, en cierto modo, trazadores geoquímicos ideales del agua, debido a que, en general, sus respectivas concentraciones no están sujetas a variaciones como consecuencia de la interacción con el material del acuífero (OIEA, 1977).

No obstante, existen procesos naturales que ocasionan variaciones de la composición isotópica de las aguas naturales. Entre ellos, los más importantes son la evaporación y la condensación. Durante la evaporación, las moléculas ligeras de agua (1H216O) son más volátiles que las que contienen un isótopo pesado, como el deuterio (2H) o el oxígeno-18 (18O). Por consiguiente, el agua que se evapora del océano contiene menos deuterio y oxígeno-18 que la que permanece en el mismo. Cuando este vapor de agua pasa a la atmósfera y se enfría condensándose en nubes para posteriormente caer como precipitaciones, son las moléculas pesadas las que se condensan de preferencia, por lo que las sucesivas precipitaciones procedentes de una misma masa inicial de nubes contienen, cada vez, menos deuterio y oxígeno-18 (OIEA, 1977).

Debido a que el grado de condensación de una masa de vapor depende de la temperatura, es de esperar una relación entre la composición isotópica de la precipitación y su temperatura de formación. Esta dependencia con respecto a la temperatura provoca variaciones isotópicas estacionales en las precipitaciones (en invierno las precipitaciones son más pobres en isótopos pesados que en verano), variaciones con la latitud (en las latitudes altas las precipitaciones son más pobres en esos isótopos que en las bajas) y variaciones con la altitud (el contenido en isótopos pesados de las precipitaciones disminuye con la altitud). El efecto de altitud es especialmente importante en los estudios hidrológicos regionales, debido a que es posible diferenciar las aguas subterráneas procedentes de zonas de recarga situadas a distinta altura tomando como base su contenido isotópico. Este efecto puede variar de una región a otra, pero, por cada 100 metros de aumento de la altitud el contenido en oxígeno-18 disminuye en un 0,3% y el de deuterio en un 2,5% aproximadamente (OIEA, 1977).

Para el uso de esta técnica es útil la determinación de las abundancias isotópicas, las cuales se podrían expresar en función de las relaciones de las abundancias isotópicas, por ejemplo, entre 2H/1H y 18O/16O. Por razones prácticas, en lugar de utilizar la relación isotópica R para describir las composiciones isotópicas se utilizan los valores δ , que representan las desviaciones relativas respecto a un valor estándar.

El estándar utilizado para los isótopos del agua es el estándar de agua media oceánica de Viena o VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water).

Si se representa con δ la relación de abundancia de las especies isotópicas 2H/1H y 18O/16O, respectivamente, se tiene entonces que $2\delta VSMOW = (155,75\pm0,05) \cdot 10-6$ y $18\delta VSMOW = (2005,20\pm0,45) \cdot 10-6$.

Estas abundancias son los valores que corresponden al estándar de referencia VSMOW, definiendo el valor δ = 0 en la escala VSMOW. Entonces los valores δ de las muestras de agua se expresan según:

$$\delta_{VSMOW} = (\delta_{muestra} / \delta_{VSMOW}) - 1$$

Si se aplica en el sistema deuterio-hidrógeno (²H-¹H) se utilizará ² δ ó δ ²H, en el caso del isótopo del ¹⁸O la notación será ¹⁸ δ ó δ ¹⁸O. En el agua que integra el ciclo hidrológico, los rangos de variabilidad del ²H/¹H y del ¹⁸O/¹⁶O son -450‰ < ² δ < +100‰ y -50‰ < ¹⁸ δ < +50‰, respectivamente (Mook, 2002).

En comparación con las aguas oceánicas, las aguas meteóricas (humedad atmosférica, precipitaciones y el agua subterránea y superficial derivadas de ésta) resultan, generalmente, empobrecidas en especies isotópicas más pesadas y, dado que la composición media del océano es δ_{VSMOW} = 0‰ por definición, los valores δ de las aguas meteóricas son negativos.

El propósito de este trabajo es el de caracterizar químicamente las aguas de algunas fuentes termales de las zonas de El Pilar y Los Ipures en el estado Sucre, con el fin de contribuir al inventario de estudios sobre estas fuentes termales. De especial interés, resulta la determinación de geotermómetros químicos, los cuales pueden proporcionar información sobre las temperaturas de los reservorios en las fuentes estudiadas lo cual, en cierto modo, pondría de manifiesto potenciales usos para estas aguas incluyendo la posible generación de energía eléctrica geotérmica.

METODOLOGÍA

ÁREA DE ESTUDIO

Las muestras de agua se colectaron de fuentes termales localizadas en las inmediaciones de El Pilar (26-06-2010) y Los Ipures (02-02-2010) en el estado Sucre, Venezuela.

En la figura 2 se muestra un fragmento del mapa geológico de Venezuela, donde se pueden apreciar las zonas de estudio, ubicadas por zonas geológicas.

Zona Las Pailas

Es un sitio turístico conocido de El Pilar, formando parte de la zona de Aguas Calientes, su mayor atractivo son las emanaciones de aguas muy calientes, con temperaturas que están alrededor de los 90°C y que son empleadas por los residentes y visitantes como un hervidero natural (Urbani, 1992).

Como se ilustra en la figura 2, esta zona está clasificada como de rocas sedimentarias y volcánicas, enclavada dentro de la llamada formación Las Piedras, cuya composición litológica, según Hedberg (1950), consiste en areniscas micáceas, friables, de grano fino y colores gris claro a gris verdoso, interlaminada con lutitas grises a verdosas, arcilitas sideríticas grises, lutitas ligníticas y lignitos, también, algunas calizas arenosas duras y de color verde; abundante andalucita, biotita, clorita, cloritoide, kyanita y corundum y, menos abundante, granate, glaucofano, hornblenda, epidoto, estaurolita, sillimanita, muscovita y titanita.

Zona Hacienda Aguasana

Está ubicada, en la carretera El Pilar – Guiria, a unos 5 kilómetros de Tunapuy. Es un sitio turístico que posee varios atractivos, como posadas y, numerosas fuentes de aguas termales.

Está emplazada en las sabanas del Venturini a poca distancia de las playas del Golfo de Paria. Como muestra el mapa de la figura 2, esta zona está clasificada como de sedimentos no consolidados (Aluvión), los cuales, se caracterizan por estar formados por varios tipos de grava, arena y arcilla y, algunas veces, están constituidos por una mezcla de materiales orgánicos. Son característicos de valles fluviales, sedimentos lacustres en las cuencas lacustres o sedimentos de plataforma a lo largo de la costa (Mook, 2002).

Zona Los Ipures

Está ubicada a 11 km al sur de Cumaná, en la vía a Cumanacoa y al lado del río Manzanares. Las fuentes se ubican en rocas de las formaciones del Grupo Sucre y, deben estar asociadas al sistema de fallas con rumbo 45°NE que controlan el valle del río Manzanares (Urbani, 1984). El agua brota de pequeñas fuentes y las temperaturas medidas varían desde 31 a 57,7°C.

Como se ilustra en la figura 2, esta zona está clasificada como de rocas sedimentarias y volcánicas, enclavada dentro de la formación geológica denominada grupo Sucre y su formación litológica, según Hedberg (1950), corresponde con areniscas (variablemente cuarcíticas, micáceas y caoliníticas, de colores claros meteorizando en tonos rojizos), lutitas de colores variables (en parte negras) y calizas de carácter arrecifal (Hedberg, 1950).

A continuación se muestra el mapa de las zonas de estudio, donde se pueden observar las zonas antes mencionadas. Este mapa es un extracto del mapa geológico de Venezuela realizado por Hackley *et al.* (2006).



Figura 2. Zonas de estudio, estado Sucre. Fragmento del mapa geológico de Venezuela. (Hackley et al., 2006)

POSICIÓN GEOGRÁFICA

Se determinó empleando un Sistema de Posicionamiento Global (GPS) marca Magellan modelo explorist 100. Las estaciones muestreadas se ubican geográficamente en las coordenadas mostradas en la siguiente tabla.

Zona		Estación	Latitud N	Longitud O	
	(0	1	10°31'19"	63°11'44"	
		aila	2	10°31'20"	63°11'44"
	Las Pa	3	10°31'19"	63°11'46"	
		4	10°31'00	63°11'46"	
L	enda Aguasana	5	10°34'24"	63°03'29"	
Pila		6	10°34'53"	63°03'29"	
Ξ		7	10°34'53"	63°03'35"	
		8	10°34'53"	63°03'35"	
		9	10°34'51"	63°03'30"	
	acie	10	10°34'50"	63°03'32"	
	Т	11	10°34'51"	63°03'33"	
Los Ipures		12	10°23'15"	64°09'01"	
		13	10°23'14"	64°09'01"	

Tabla 1. Coordenadas geográficas de las zonas en estudio.

Datum: WGS84.

TOMA DE MUESTRAS

Las muestras de agua se colectaron de la superficie de las fuentes termales, en envases de polietileno resistentes a altas temperaturas; limpios y curados. Una vez obtenidas, éstas se colocaron a refrigerar en una cava con hielo hasta su posterior almacenamiento en el laboratorio 327 del Departamento de Química de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre.

MEDICIÓN DE LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS

Temperatura

Se determinó *in situ* utilizando un termómetro de mercurio con apreciación de $\pm 0,1^{\circ}$ C. Simultáneamente, se empleó un conductímetro digital, marca HACH Sesion 5, el cual tiene un dispositivo para medir temperatura con una apreciación de $\pm 0,1^{\circ}$ C.

рΗ

Se determinó *in situ* con un multímetro digital marca WTW modelo Multi350i con una apreciación de ±0,01 unidades de pH. Posteriormente, se midió en el laboratorio con un pH-metro marca Denver Instrument, modelo Ultra Basic.

Conductividad y sólidos disueltos totales (SDT)

Se determinó *in situ* empleando un conductímetro digital, marca HACH Sesion 5, con una apreciación de $\pm 0,01$ mS/cm.

ANÁLISIS EN EL LABORATORIO

Determinación de cationes metálicos

Se realizó el análisis de los metales: Na⁺, K⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Si⁴⁺ Mn²⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺ utilizando un equipo ICP-OES marca Perkin Elmer modelo Optima 5400. Se estableció un flujo de argón de 1,5 l/min y un flujo en el nebulizador de 0,8 l/min. La preparación de las muestras se realizó desde el momento del muestreo, agregando 10 ml de HNO₃ concentrado por cada 500 ml de agua

captada, para luego filtrarlas en el laboratorio. Se elaboraron patrones multielementales de cada uno de los metales a analizar. El equipo automáticamente planteó curvas de calibración para determinar las concentraciones, de los respectivos cationes, por comparación con el valor medido en las muestras.

Determinación de cloruros (CI⁻) mediante el método de Mohr

Para analizar los cloruros, la muestra, a un pH neutro o ligeramente alcalino, se tituló con una disolución de nitrato de plata (AgNO₃), usando como indicador cromato de potasio (K₂CrO₄). Esta técnica se fundamenta en la rápida precipitación del cloruro de plata (AgCl). Al consumirse los cloruros, el ión Ag⁺ reacciona con el ión CrO₄²⁻ formando un precipitado de color rojo ladrillo de Ag₂CrO₄, indicando el punto final de la titulación. Las reacciones implicadas son las siguientes:

Cl⁻ + AgNO₃→ AgCl ↓ + NO₃⁻ CrO₄²⁻ + 2AgNO₃→ Ag₂CrO₄↓ + 2NO₃⁻

El procedimiento consistió en tomar 10 ml del agua, a la cual se le agregó 1 ml de K_2CrO_4 (0,1 mol/l) y se completó con agua destilada hasta 100 ml. Luego, se tituló con una solución de AgNO₃ 0,03 mol/l hasta observarse la aparición del precipitado de color rojo ladrillo (ASTM D 1125-91).

Determinación de sulfatos (SO₄²⁻) por fotocolorimetría.

Ésta se basa en la precipitación del ión sulfato con cloruro de bario, en un medio de ácido clorhídrico, para formar cristales de sulfato de bario de tamaño

uniforme. La reacción implicada es la siguiente:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$$

El método consiste en medir la absorbancia luminosa de la suspensión de BaSO₄ con un espectrofotocolorímetro a 420 nm y determinando la concentración de SO₄²⁻ por comparación con una curva de calibración de patrones de K₂SO₄ de concentración conocida (0,5; 1,0; 2,0; 4,0 y 5,0 mg/l).

Se agregaron 5 ml de la muestra de agua en un tubo de ensayo más 8 ml de agua destilada y 1 ml de HCl 6 mol/l. La mezcla se agitó y se le adicionaron 0,5 g de cristales de BaCl₂·H₂O. Se dejó reposar por 1 min y luego se agitó hasta que los cristales se disolvieron completamente. Se dejó reposar nuevamente por 10 min y, transcurrido ese tiempo, se transfirió parte de la suspensión a la celda del espectrofotocolorímetro, leyendo la dispersión producida a la longitud de onda referida. Se preparó un blanco de la misma forma, pero con agua destilada.

Determinación de carbonatos (CO₃²⁻) y bicarbonatos (HCO₃⁻) por titulación

Por este método, se determinaron las concentraciones de CO₃²⁻ y HCO₃⁻ por titulación de la muestra con una solución estandarizada de HCI, mediante dos puntos sucesivos de equivalencia, indicados por el cambio de color de dos indicadores adecuados. La reacción implicada, es la siguiente:

 $\begin{array}{lll} \text{CO}_3^{2^-} + \text{H}^+ \rightarrow & \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow & \text{H}_2\text{CO}_3 \\ \text{(fenolftale(na)} & \text{(naranja de metilo)} \end{array}$

En un erlenmeyer de 50 ml, se agregaron 20 ml del agua a analizar, se adicionaron 2 gotas de solución indicadora de fenolftaleína, si se producía una coloración rosada, se titulaba con HCI 0,02 mol/l hasta el viraje del indicador a incoloro. Luego, se añadieron 3 gotas de anaranjado de metilo al 0,1%m/v y se tituló con HCI 0,02 mol/l hasta el viraje del indicador, de amarillo a naranja (ASTM D 1067).

Diagrama de Piper

Este es uno de los gráficos más utilizados en estudios hidrogeoquímicos, en el cual se representan, en forma simultánea, las concentraciones de los aniones y los cationes. Este diagrama, está formado por dos triángulos equiláteros donde son representados los cationes y los aniones mayoritarios. Los vértices del triángulo de cationes son Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^{+} + K⁺; mientras que, los vértices del triángulo de aniones son SO_4^{-2} , Cl⁻ y CO_3^{-2-} + HCO_3^{--} . Estos datos se proyectan en un rombo central en el que se representa la composición del agua.

Las concentraciones de los iones están dadas en meq/l y se expresan en porcentaje con respecto al total de aniones y cationes respectivamente. En cada triangulo se reúnen solo tres aniones y tres cationes y a cada vértice le corresponde el 100% de un anión o catión. A continuación se muestra un modelo ilustrativo del diagrama de Piper (Donado, 1999).


Figura 3. Modelo de diagrama de Piper.

Diagrama de Gibbs

También es conocido como diagrama boomerang y muestra la predominancia de los procesos que ocurren en los cuerpos de agua, ya sean procesos de evaporación, interacciones agua-roca o precipitación atmosférica.

En éste, se grafican los SDT en función de la relación entre el Na⁺ y Na⁺+Ca²⁺, obteniéndose un gráfico como el de la figura 4.

Este diagrama se fundamenta en que la composición del agua de lluvia está dominada por la presencia de NaCl de origen marino y bajas concentraciones de SDT, por lo que se encuentran en la esquina inferior derecha del boomerang. El incremento de sales, debido a la interacción aguaroca, aumenta la proporción de SDT afectando las concentraciones de Ca²⁺ relativas a Na⁺ y Cl⁻. Por último, la evaporación, eleva el contenido de Na⁺ y SDT. A continuación se muestra un modelo ilustrativo del diagrama de Gibbs (Gibbs, 1970).



Figura 4. Modelo de diagrama de Gibbs.

Determinación de relaciones isotópicas de ²H/¹H y ¹⁸O/¹⁶O mediante espectrometría laser

Este análisis se fundamenta en el estudio de las transiciones rotovibracionales en el infrarrojo cercano de las moléculas ¹H¹⁸O¹H, ¹H¹⁶O¹H y ¹H¹⁶O²H presentes en las muestras de agua, comparándolas con una medida de referencia. Luego, es posible establecer las relaciones isotópicas de ²H/¹H y

¹⁸O/¹⁶O. Esta técnica permite analizar muestras de agua sin un tratamiento previo y, también, determinar las relaciones isotópicas antes mencionadas de manera simultánea (Kerstel *et al.*, 1999).

Para realizar este análisis se empleó un espectrómetro láser para agua líquida, marca Los Gatos Research (LGR) modelo DLT-100. El procedimiento consistió en colocar 1,5 ml de muestra (sin precipitado o residuo sólido) en un vial, luego un sistema automático extrae 10 ul y lo inyecta al espectrómetro. La base del inyector se calienta a 70°C, de tal forma que envía el vapor de agua a una cavidad donde es irradiada por un diodo láser a temperatura ambiente. El espectro de absorción medido se registra y combina con datos de temperatura del gas, presión en la cavidad, longitud de paso óptimo para proporcionar una medida cuantitativa de los isótopos estables en la muestra de agua.

El espectrómetro láser se calibra automáticamente con los estándares del V-SMOW (estándar de agua media oceánica de Viena, por sus siglas en inglés), proporcionados por la Organización Internacional de Energía Atómica (OIEA) en Viena.

Las relaciones isotópicas de ¹⁸O y ²H fueron determinadas en el laboratorio de agua y suelo del Centro Interamericano de Investigación Ambiental y Territorial (CIDIAT). La desviación máxima considerada para los resultados es de 2,0‰ para el δ^2 H y de 0,3‰ para el δ^{18} O. El valor reportado es el promedio de, al menos, dos mediciones realizadas en días no consecutivos.

CÁLCULO DE GEOTERMÓMETROS QUÍMICOS

Es necesario enfatizar que las temperaturas de reservorio calculadas, no pueden considerarse como valores absolutos ya que provienen de ecuaciones cuyo origen es empírico o, en otros casos, de suposiciones basadas en las solubilidades (a diferente temperatura) de diversos minerales que se presumen existen en los reservorios. A pesar de esto, en varios países, el uso de estas

herramientas ha permitido obtener aproximaciones bastante buenas.

A continuación, se muestran las ecuaciones empleadas para calcular las temperaturas de reservorio con geotermómetros de Na-K, de acuerdo a las fórmulas propuestas por diferentes investigadores:

Truesdell (1976)
$$T^{\circ}C = \frac{856}{0,857 + \log(Na/K)} - 273,15$$
(1)

Fournier (1981)
$$T^{\circ}C \frac{1217}{1,438 + \log(Na/K)} - 273,15$$
 (2)

Tonani (1980)
$$T^{\circ}C = \frac{833}{0,780 + \log(Na/K)} - 273,15$$
(3)

Arnorsson (1983)
$$T^{\circ}C = \frac{933}{0,993 + \log(Na/K)} - 273,15$$
 (4)

Arnorsson (1983)
$$T^{\circ}C = \frac{1319}{1,699 + \log(Na/K)} - 273,15$$
(5)

Díaz-González et

al. (2008)

$$T^{\circ}C = \frac{883}{0,908 + \log(Na/K)} - 273,15$$
(6)

Díaz-González *et*
al. (2008)
$$T^{\circ}C = \frac{883(\pm 15)}{0,894(\pm 0,032) + \log(Na/K)} - 273,15$$
 (7)

Díaz-González *et al.* (2008) T°C=1273,2 [tanh(-0,4144 log(Ma/K))-0,5642)]+1156,9 (8)

En estas ecuaciones Na y K representan las concentraciones de los respectivos cationes, expresadas en mg/l.

Seguidamente, se muestra la ecuación empleada para determinar las

temperaturas de reservorio con el geotermómetro de Na-K-Ca.

Fournier y
Truesdell (1973)
$$T^{\circ}C = \frac{1647}{\log(Na/K) + \beta \log(Ca^{0.5}/Na) + 2.24} - 273,15$$
(8)

En esta ecuación Na, K y Ca representan las concentraciones de los respectivos cationes, expresadas en mol/l. Las reglas de aplicación del geotermómetro son sencillas. Cuando la temperatura calculada es menor a 100°C y el log(Ca^{0,5}/Na)+2,24>0, debe utilizarse un β = 4/3. Pero, si la temperatura calculada es mayor que 100°C (utilizando β = 4/3) o la función anterior es negativa, deberá utilizarse un β = 1/3. En esta ecuación, β representa un factor empírico de ajuste que permite obtener mejores resultados.

Por último, se muestran las ecuaciones empleadas para determinar las temperaturas de reservorio con geotermómetros de sílice de acuerdo a las fórmulas propuestas por varios investigadores.

Fournier (1981)
$$T^{\circ}C = \frac{1309}{5,19 - \log SiO_2} - 273,15$$
 (10)

Fournier (1981)
$$T^{\circ}C = \frac{1522}{5,75 - \log SiO_2} - 273,15$$
 (11)

Fournier y Potter $T^{\circ}C = -53,5 + 0,11236SiO_2 - 0,5559 \cdot 10^{-4}(SiO_2)^2$ (12) (1982) $+ 0,1772 \cdot 10^{-7} (SiO_2)^3 + 88,390logSiO_2$

Arnorsson *et al.*
(1988)
$$T^{\circ}C = -53,3 + 0,3659SiO_2 - 5,3954 \cdot 10^{-4}(SiO_2)^2 + 5,5132 \cdot 10^{-7}(SiO_2)^3 + 74,360log(SiO_2)$$
 (13)

Arnorsson *et al.*
(1988)
$$T^{\circ}C = -66,9 + 0,1378SiO_2 - 4,9727 \cdot 10^{-5}(SiO_2)^2 + 1,0468 \cdot 10^{-8}(SiO_2)^3 + 87,841logSiO_2$$
 (14)

En estas ecuaciones, SiO₂ representa la concentración de esta especie química, expresada en mg/l.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PARÁMETROS MEDIDOS IN SITU

En la siguiente tabla se muestran los diferentes parámetros fisicoquímicos medidos al momento de colectar las muestras en las estaciones señaladas.

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos (temperatura, conductividad, sólidos disueltos totales y potencial de hidrogeno) medidos *in situ* en las fuentes termales.

Zona		Estación	Temperatura (°C)	рН	SDT (g/l)	Conductividad (mS/cm)
	ŝ	1	82,2	7,28	2,60	13,22
El Pilar	aila	2	85,8	6,90	2,49	13,01
	Las p	3	86,7	6,56	2,47	13,01
		4	90,1	7,37	2,95	15,97
	Hacienda Aguasana	5	43,2	6,22	3,27	9,33
		6	40,8	6,18	3,24	9,52
		7	53,3	6,25	3,43	12,21
		8	54,1	6,33	3,51	12,69
		9	55,8	6,39	3,73	13,73
		10	51,3	7,21	3,44	11,94
		11	39,3	7,11	3,35	9,64
L	os	12	41,8	6,88	2,48	7,41
Ipures		13	45,0	6,61	2,47	7,80

Temperatura

La temperatura de las aguas termales es un parámetro influyente en la composición química de las mismas, ya que puede afectar la solubilidad de determinadas sustancias. Cuando la temperatura incrementa, lo hace también la rapidez de las reacciones químicas, conjuntamente con la evaporación y la volatilización de sustancias, lo cual provoca la disminución de la solubilidad de gases presentes en las aguas naturales como O₂, CO₂, entre otros (Porras *et al.*, 1985).

Por lo general, estas aguas poseen temperaturas constantes, a diferencia de las aguas de circulación superficial. Es conocido que la temperatura de un cuerpo de agua natural en un momento dado, está afectada por los factores climáticos latitud y altitud, los cuales son inversamente proporcionales a ésta. También, influyen procesos como la evaporación, los intercambios térmicos con el aire exterior y el terreno de superficie, la radiación solar, entre otros (Porras *et al.*, 1985).

En las aguas termales, la razón por la que se obtengan temperaturas elevadas se debe a la cercanía de las fuentes a fallas sísmicas o a fenómenos volcánicos. Esto último justifica, la razón por la cual, en las fuentes estudiadas, se obtuvieron temperaturas que constatan la termalidad.

En ese sentido, las aguas de Las Pailas, poseen una temperatura entre 82 y 90°C, por lo cual son clasificadas como hipertermales. Estos resultados concuerdan con los medidos por Martínez (1970) y Urbani (1984), quienes llegaron a medir temperaturas en la zona de hasta 100°C. En las fuentes de la Hacienda Aguasana, las temperaturas registradas están comprendidas entre 43,2 y 55,8°C, lo cual concuerda con lo observado por Aranda (2006), quien midió hasta 59,9°C en la zona. Esto permite clasificar estas aguas como hipertermales y mesotermales. Por último, en Los Ipures, las temperaturas medidas se encontraron entre 41,8 y 45,0°C; Urbani (1984) midió 45°C en esa zona, por lo que se clasifican como mesotermales.

Las altas temperaturas encontradas en las aguas de El Pilar pueden ser generadas por un gradiente geotérmico anormalmente alto, debido a un plutón granítico no reequilibrado térmicamente. En Los Ipures, como lo señala Urbani (1984), las temperaturas encontradas pueden estar asociadas al sistema de fallas que controlan el valle del rio Manzanares.

Es posible que la menor temperatura obtenida en las fuentes de la Hacienda Aguasana, en comparación con las fuentes de Las Pailas (a pesar de ubicarse a pocos kilómetros de distancia entre ellas) se deban a diferencias en la conductividad térmica e hidráulica del medio en el que se encuentran, en la relación longitud/profundidad del mismo y al nivel freático (Porras *et al.*, 1985), ya que inclusive están ubicadas en zonas geológicas distintas.

Potencial de hidrógeno (pH)

El pH es un parámetro relevante cuando se pretende estudiar la especiación química y la solubilidad de varias sustancias orgánicas e inorgánicas en un cuerpo de agua por su importancia en procesos químicos y biológicos, como el equilibrio carbonatado y los procesos redox. Por lo general, el pH de las aguas naturales se mantiene entre 6,5 y 8, aunque excepcionalmente puede variar entre 3 y 11(Porras *et al.*, 1985).

Según Mota (2012), la mayoría de las aguas naturales, con pH cercano 7, están controladas por el ácido carbónico (H_2CO_3) y sus diferentes formas disociadas, provenientes, por ejemplo, de la disolución de CO_2 y del lavado de roca caliza, como lo muestran las siguientes reacciones:

 $CO_{2}(g) + H_{2}O(I) \qquad \longleftarrow \qquad H_{2}CO_{3}$ $H_{2}CO_{3} \qquad \longleftarrow \qquad HCO_{3}^{-} + H^{+} (ac)$

Disolución de CO₂



Lavado de roca

Como se puede apreciar en la tabla 2, las aguas estudiadas arrojaron valores de pH entre 6,18 y 7,37, razón por la cual, algunas son ligeramente ácidas y otras ligeramente básicas. En concordancia con estos valores, se puede inferir que en estas aguas predomina el equilibrio carbónico.

Conductividad y solidos disueltos totales (SDT)

Como consecuencia de su contenido iónico, el agua es conductora de la electricidad, ya que a medida que la concentración iónica aumenta, se incrementa la capacidad del agua para conducir la corriente eléctrica. Este parámetro está influenciado, también, por la temperatura (Porras *et al.*, 1985).

Una manera de estimar los sólidos disueltos totales (SDT) es midiendo la conductividad del agua, ya que existe una correlación directa entre conductividad y SDT para cuerpos de agua dulce y salobres. Estos dos parámetros indican, por lo tanto, la mineralización que posee un cuerpo de agua (Roldan y Ramírez, 2008). En ese sentido, los valores de conductividad de las aguas subterráneas naturales varían considerablemente. En aguas dulces, normalmente oscilan entre 100 y 2000 μ S/cm; mientras que en salmueras, pueden obtenerse valores de 100 mS/cm (Porras *et al.*, 1985).

Teniendo en cuenta lo mostrado en la tabla 2, los valores de SDT en la fuentes de Las Pailas, estuvieron entre 2,47 y 2,60 g/l; mientras la

conductividad varió entre 13,22 y 15,97 mS/cm. En la Hacienda Aguasana, los valores de SDT se registraron entre 3,24 y 3,73 g/l; y la conductividad entre 9,33 y 13,73 mS/cm. En dichas fuentes se obtuvieron los valores más altos. Por último, en Los Ipures se registraron valores de SDT entre 2,48 y 2,47; y conductividades entre 7,41 y 7,80 mS/cm. Estos resultados indican que todas las aguas poseen un elevado contenido iónico, es decir, tienen un alto contenido de sales y minerales disueltos.

ANÁLISIS DE LABORATORIO

Cationes mayoritarios

En la siguiente tabla se muestran las concentraciones de los cationes y aniones mayoritarios expresadas en mg/l

Zona		Estación	Na⁺	K⁺	Ca ²⁺	Si ⁴⁺	Mg ²⁺
El Pilar	Las Pailas	1	814,7	259,3	137,8	41,6	25,0
		2	794,2	248,6	133,7	41,4	26,2
		3	773,7	244,3	144,3	41,1	28,6
		4	978,5	297,3	118,9	42,7	16,5
	Hacienda Aguasana	5	1039,9	149,2	390,6	15,6	62,0
		6	1039,9	146,3	388,1	15,4	65,2
		7	1142,3	161,7	379,3	19,0	51,2
		8	1203,8	164,2	388,3	18,7	56,3
		9	1347,1	179,9	315,8	16,0	48,3
		10	1121,8	143,9	177,9	12,7	27,9
		11	1142,3	153,6	298,5	17,0	44,2
Los Ipures		12	1353,1	68,7	52,6	11,7	26,0
		13	1367,6	68,5	53,2	11,8	25,7

Tabla 3. Concentración de las especies catiónicas mayoritarias expresadas en mg/l, de las aguas termales estudiadas.

Sodio (Na⁺)

En las aguas estudiadas, éste es el catión predominante, notándose que las más altas concentraciones se encontraron en las estaciones de Los Ipures, entre los 1353,1 y 1367,6 mg/l. Seguidamente, en las estaciones de la Hacienda Aguasana se encontraron valores entre los 1039,9 y 1347,1 mg/l y en Las Pailas entre 773,7 y 978,5 mg/l.

Este metal es liberado durante la meteorización de silicatos como la albita $(NaAlSiO_3O_8)$, la disolución de rocas sedimentarias de origen marino y depósitos vaporíticos, en los cuales se presenta como NaCl. Una fuente importante de Na⁺ es el aporte de agua marina en regiones costeras, por intrusión marina o por infiltración del agua de lluvia. Ésta última, cuando se produce en zonas cercanas al mar, lleva consigo cantidades importantes de ión Na⁺ (Porras *et al.*, 1985).

Teniendo en cuenta lo anterior, los valores obtenidos en Las Pailas, pueden deberse a la meteorización de minerales ricos en sodio y también, posiblemente, a la circulación del agua a través de rocas de origen marino. En la Hacienda Aguasana, por su parte, estos valores pueden deberse a infiltración marina por las cercanías al mar de estas fuentes y al ser un tipo de terreno constituido por sedimentos marinos, como puede apreciarse en el mapa geológico de la figura 2. En Los Ipures, puede deberse a disolución de rocas ricas en este catión.

Potasio (K⁺)

Este catión procede de la meteorización de feldespatos y silicatos (micas y arcillas) y, ocasionalmente, de la solvatación de depósitos de evaporitas como la silvina (KCI). El ión K⁺ tiende a ser fijado irreversiblemente en procesos de formación de arcillas y por adsorción en las superficies de minerales con alta capacidad de intercambio iónico, por ello su contenido en aguas subterráneas

naturales es casi siempre mucho menor que el del Na⁺ (Porras *et al.*, 1985).

Considerando lo antes expuesto, es posible que en Las Pailas (donde se registraron concentraciones entre los 244,3 y los 259,3 mg/l) y en la Hacienda Aguasana (donde las concentraciones se encontraron entre 143,9 y 179,9 mg/l), existan mayores cantidades de minerales con presencia de este elemento. Estos valores también pueden ser atribuidos a una posible intrusión marina o al aporte proveniente de rocas de origen marino. En Los Ipures, donde se obtuvieron las concentraciones más bajas (entre 68,5 y 68,7 mg/l) pueden estar ocurriendo procesos de intercambio iónico (K⁺ por Na⁺) en arcillas, que disminuyen la concentración de K⁺ en el agua.

Calcio (Ca²⁺)

El calcio suele ser el catión principal en la mayoría de las aguas naturales, debido a su amplia difusión en rocas ígneas, sedimentarlas y metamórficas. En rocas ígneas aparece como constituyente esencial de los silicatos, especialmente en el grupo de las plagioclasas. En rocas sedimentarias aparece fundamentalmente en forma de CaCO₃ (calcita y aragonito), CaMg(CO₃)₂ (dolomita), CaSO₄ (anhidrita) y/o CaSO₄·2H₂O (yeso). Sus sales son de moderada a alta solubilidad, estando frecuentemente en estado de saturación (Porras *et al.*, 1985).

Los controles de la concentración de Ca^{2+} en el agua subterránea se deben a: (i) el equilibrio carbónico, (ii) el aporte de H⁺ (función del aporte de CO_2) y (iii) el intercambio iónico. Los dos primeros, limitan la concentración de Ca^{2+} a la correspondiente a las condiciones de equilibrio en función de p CO_2 , pH, HCO_3^- , CO_3^{2-} . Por su parte, el intercambio iónico entre el Ca^{2+} y otros cationes, cuando son retenidos en la superficie de los minerales en contacto con el agua, se potencia en terrenos arcillosos de baja permeabilidad. Resulta particularmente importante el intercambio con el ión Na⁺ (Porras *et al.*, 1985). En la tabla 3, se muestra que en las fuentes de la Hacienda Aguasana se obtuvieron concentraciones entre 177,9 y 390,6 mg/l, siendo las más elevadas de las estudiadas. Es posible que en este caso, existan minerales en contacto con el agua, con buenas proporciones de Ca^{2+} . No obstante, no se pueden descartar la ocurrencia de procesos de intercambio iónico. En las fuentes de Las Pailas (donde se obtuvieron concentraciones entre 118,9 y 144,3 mg/l) y en Los Ipures (donde se obtuvieron concentraciones aún más bajas, entre los 52,6 y 53,2 mg/l) pueden estar ocurriendo procesos de intercambio iónico con Na⁺ que incrementen la concentración de éste y disminuyan las cantidades de Ca^{2+} .

Silicio (Si⁴⁺)

El silicio es importante ya que forma óxidos de silicio o sílice (SiO₂) presente en las aguas naturales. Sin embargo, este metal se encuentra de forma hidratada y su representación real es H₄SiO₄ o bien Si(OH)₄. Éste puede ser incorporado en el agua a partir de la disolución de feldespatos sódicos como la albita y silicatos en general. Comúnmente, la concentración de SiO₂ en aguas subterráneas se encuentra entre 3 y 8 mg/l, las cuales corresponden a la solubilidad del cuarzo a 25°C (Porras *et al.*, 1985). Concentraciones mayores a las mencionadas están asociadas con aguas de origen geotermal, razón por la cual esta especie química es utilizada para estimar las temperaturas de los reservorios, siendo de gran ayuda para estudiar los yacimientos y localizar sitios para perforar pozos geotérmicos (CEAGS, 1998).

El hecho de que las fuentes de Las Pailas sean aguas hipertermales, puede explicar que, en las mismas, se obtuvieran los valores más altos de silicio (entre 41,1 y 42,7 mg/l), por lo que existe mayor disolución de rocas ricas en este catión.

En las aguas de la Hacienda Aguasana, las concentraciones se encontraron entre 12,7 y 19,0 mg/l y, en Los Ipures, entre los 11,7 y 11,8 mg/l.

38

En estos casos se sugiere que, debido a las bajas temperaturas medidas en las fuentes, la disolución de sílice no es tan significativa, favoreciéndose su precipitación.

Magnesio (Mg²⁺)

Este metal es generalmente menos abundante que el Ca⁺². En las aguas naturales, procede de la disolución de dolomías (un tipo de dolomita), calizas magnesianas, evaporitas y de la alteración de silicatos ferromagnesianos. El Mg²⁺ también está presente en el agua marina, siendo uno de sus principales constituyentes. Este catión es más soluble y difícil de precipitar que el Ca⁺² y es retenido con preferencia a éste por procesos de intercambio iónico, en suelos y rocas (Porras *et al.*, 1985).

En la tabla 3, se observa que todas las fuentes estudiadas presentan menores concentraciones de Mg^{2+} que de Ca^{2+} , lo cual concuerda con lo señalado por el autor.

Las aguas de la Hacienda Aguasana mostraron las concentraciones más elevadas, entre los 27,9 y 65,2 mg/l. Esto puede deberse a su cercanía con el mar, produciéndose por intrusión marina o por la existencia de rocas de origen marino. En Las Pailas, las concentraciones de Mg²⁺ estuvieron entre los 16,5 y 28,6 mg/l, las cuales pueden deberse a disolución de evaporitas o a una posible intrusión marina. En Los Ipures, se obtuvieron concentraciones entre 25,7 y 26,0 mg/l y, en este caso, pueden deberse a la disolución de calizas magnesianas. Posiblemente, el contenido de este catión, en todas las fuentes, esté controlado por procesos de intercambio iónico.

Aniones mayoritarios

En la tabla 4 se muestran las concentraciones determinadas de los

•	4		.,		1 11 1
0010000 0110	$\sim \sim $	on mover	proporatón on		
annones one				lae amae	Activitational Contraction
				ius uuuus	Coluciació.
•				•	

Zona		Estación	HCO3 ⁻	Cl	SO4 ²⁻
	S	1	311,6	1433,9	162,1
	aila	2	327,5	1470,5	174,5
	Las P	3	359,5	1421,6	177,2
		4	263,6	1653,9	169,0
El Pilar	_	5	886,8	1437,3	1222,4
	acienda Aguasana	6	894,8	1437,3	1281,7
		7	1174,4	1563,1	1185,5
		8	1166,4	1630,8	1092,3
		9	1062,5	1815,9	1462,1
		10	695,0	1473,2	1056,8
		11	1006,6	1539,7	1112,3
Los Ipures		12	3473,9	581,6	55,7
		13	3456,8	583,3	58,9

Tabla 4. Concentración de las especies aniónicas mayoritarias expresadas en mg/l, de las aguas termales estudiadas.

Cloruro (Cl⁻)

Las rocas, comúnmente presentan escasa proporción de cloruro, ya que es un elemento escaso en la corteza terrestre. No obstante, dada la elevada solubilidad de sus sales, pasa rápidamente a la fase acuosa alcanzando concentraciones muy altas. El agua de lluvia, puede ser una fuente importante, especialmente en aquellas zonas que están próximas a la costa (la concentración de Cl⁻ disminuye a medida que se avanza tierra adentro). También son importantes los aportes de cloruro provenientes de rocas evaporitas y de la disolución de ciertos minerales asociados a rocas ígneas y metamórficas. Éste ión es considerado como un trazador (por su presencia en fuentes específicas asociadas al NaCl) casi ideal debido a que no forma sales

de baja solubilidad, no se oxida ni se reduce en aguas naturales, no es adsorbido significativamente ni entra a formar parte de procesos bioquímicos (Porras *et al.*, 1985).

Los resultados obtenidos en Las Pailas muestran concentraciones de Cl⁻ entre los 1421,6 y 1653,9 mg/l, en concordancia con lo dicho por Porras *et al.* (1985), estas cantidades pueden ser debidas a la presencia de rocas evaporitas en disolución e inclusive a rocas ígneas y metamórficas. Es posible que estas concentraciones estén relacionadas con los valores elevados de Na⁺ y K⁺ encontrados en estas aguas (Porras *et al.*, 1985).

En la Hacienda Aguasana, se encontraron concentraciones entre 1437,3 y 1815,9 mg/l. En algunos casos, estas concentraciones superaron a las encontradas en Las Pailas, lo cual, probablemente se deba, a la presencia de rocas evaporitas y a una posible intrusión marina, dada la cercanía al mar de estas fuentes.

En cuanto a las aguas de Los Ipures, los valores de Cl⁻ fueron bajos en comparación a las anteriores, encontrándose entre los 581,6 y 583,3 mg/l. Es posible que la contribución de cloruros en esta región provenga de la lluvia, no obstante, debido a la presencia de fallas sísmicas en la zona, pueden también provenir de rocas ígneas y metamórficas.

Bicarbonato (HCO₃⁻)

Este anión procede de numerosas fuentes, como la disolución del CO_2 (de la atmosfera, del suelo, por respiración y descomposición de materia orgánica) y la disolución de rocas calizas y dolomías producidas por la acción de ácidos. En la mayoría de los casos se encuentra asociado con el anión carbonato (CO_3^{2-}) , pero en aguas subterráneas con pH inferior a 8,3, el HCO_3^{-} es la especie dominante (Porras *et al.*, 1985).

En las aguas estudiadas, los valores más elevados de este anión se

obtuvieron en Los Ipures. Estas aguas, al agitarse, liberan mucho gas y al reaccionar con HNO₃ producen abundante efervescencia, por lo que desde el mismo momento de la toma de muestras, se presumía un alto contenido en este anión. Para estas fuentes, se obtuvieron concentraciones de HCO_3^- entre los 3456,8 y 3473,9 mg/l. Esto puede indicar la presencia de rocas calizas, sin descartarse la existencia de CO_2 disuelto. Con relación a esto último, Porras *et al.* (1985) señalan que concentraciones elevadas de HCO_3^- pueden encontrarse en aguas pobres en Ca^{2+} y Mg^{2+} en las que se producen fenómenos de liberación de CO_2 , cumpliendo estas aguas con esta condición.

En la Hacienda Aguasana, las concentraciones de este anión se encontraron entre los 695,0 y 1174,4 mg/l. En este caso, los HCO_3^- pueden deberse, también, a la disolución de rocas calizas y de CO_2 .

En Las Pailas, los valores encontrados se ubican entre los 263,6 y 359,5 mg/l. En estas fuentes, en vista de las altas temperatura medidas, el aporte de HCO_3^- , debido al CO_2 , no debe ser importante, por lo cual, es posible que las concentraciones de este anión se deban a la disolución de rocas sedimentarias (calizas y dolomías).

Sulfato (SO₄²⁻)

El ión sulfato procede del lavado de terrenos formados en ambiente marino, de la oxidación de sulfuros que se encuentran ampliamente distribuidos en las rocas ígneas y las sedimentarias e, incluso, de la descomposición de sustancias orgánicas. La disolución de sales sulfatadas (yeso y anhidrita, fundamentalmente) representa el aporte cuantitativamente más importante de este ión a las aguas subterráneas (Porras *et al.*, 1985).

Los valores más significativos de sulfato se obtuvieron en la Hacienda Aguasana, encontrándose entre los 1056,8 y 1462,1 mg/l, es posible que la presencia elevada de sulfatos en esta zona se deba a su cercanía al mar.

En las aguas de Las Pailas, se obtuvieron concentraciones entre los 162,1 y 177,2 mg/l. Probablemente, estos valores se deban a la presencia de sulfuros existente en rocas ígneas, que por oxidación se transforman en sulfatos.

En Los Ipures, se determinaron concentraciones entre los 55,7 y 58,9 mg/l. Estos valores son los más bajos de las aguas estudiadas. Considerando las bajas concentraciones de Ca²⁺ y Mg²⁺ en estas aguas, es posible que se esté produciendo la precipitación de sus sales sulfatadas, disminuyendo la concentración de este anión en estas fuentes.

Componentes minoritarios

Según Renau (2010), es difícil prever la información que los iones minoritarios pueden aportar en un estudio hidroquímico. En general, el comportamiento de éstos se relaciona con procesos fisicoquímicos asociables a los iones mayoritarios. Su origen puede estar asociado a procesos que provoquen enriquecimientos importantes, cuando el agua pasa mucho tiempo en contacto con la roca.

En la siguiente tabla se muestran las especies químicas presentes en muy bajas concentraciones en las aguas estudiadas.

Zona		Estación	Zn ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Pb ²⁺
	Las Pailas	1	0,745	0,042	0,168	0,033
		2	0,718	0,119	0,164	0,022
		3	0,722	0,174	0,106	0,048
		4	0,687	0,111	0,042	0,048
Ľ	acienda Aguasana	5	1,188	0,546	0,051	-
Pila		6	1,195	0,532	0,042	-
Ξ		7	1,160	1,051	0,279	-
		8	1,200	2,905	0,265	-
		9	1,083	0,626	0,019	
		10	0,842	0,093	-	-
	Т	11	1,068	0,517	0,125	-
Los Ipures		12	0,373	0,071	-	-
		13	0,347	0,169	-	0,045

Tabla 5. Concentración de las especies minoritarias expresadas en mg/l, de las aguas termales estudiadas.

(-) no se detectó

En las fuentes estudiadas, solo se pudieron determinar las especies mostradas en la tabla, lo cual no quiere decir que sean las únicas existentes.

En relación con estos cationes, San Miguel de la Camara (1956) señala que el zinc es un elemento calcófilo, oxífilo y biófilo, poco abundante en las rocas. Su principal origen es hidrotermal, en filones y, en presencia de aguas carbonatadas, forma carbonatos que causan su pronta precipitación. Entre los microelementos es uno de los más esenciales.

En cuanto al hierro, éste es uno de los iones más frecuentes en las aguas minerales, formando bicarbonatos, sulfatos y sales inorgánicas. En general, procede de la oxidación de piritas, pero también, existe hierro juvenil proveniente de la separación de los magmas donde se encuentra en forma de óxidos. Además, forma parte de muchos silicatos y se halla en casi todas las rocas eruptivas; abunda en rocas metamórficas y en yacimientos hidrotermales.

El manganeso es un elemento menos abundante y frecuente que el hierro, pero, casi siempre está asociado a él. Primariamente, procede de las rocas eruptivas y magmáticas, encontrándose en la red de silicatos ferromagnesianos. También, forma fosfato mangánico y bicarbonatos, siendo esta última, la forma más común en la que se incorpora al agua.

El ión plomo, por su parte, tiende a formar sulfuros, seleniuros, sulfosales, fosfatos, arseniatos y silicatos, pero también se encuentra en silicatos y fosfatos. Este elemento sustituye, total o parcialmente, al calcio en muchos minerales, como en los casos del apatito y el aragonito, en el cual forma carbonato de plomo. El plomo es liberado por la meteorización de sulfatos y carbonatos, siendo esta forma la más idónea para ser transportado en soluciones acuosas.

Es de hacer notar que el origen de la mayoría de estos componentes es geotermico y, la variedad de constituyentes minoritarios, en estas aguas, les confiere características particulares que pueden ser empleadas para fines medicinales (Castany, 1971).

Balance iónico

Una vez obtenidas las concentraciones de los componentes mayoritarios, se puede verificar la calidad de los análisis de elementos disueltos en el agua mediante el balance iónico. Éste se basa en la diferencia porcentual entre las cargas positivas y negativas en el agua. Para aguas eléctricamente neutras, el balance iónico tiene un valor igual a 0. No obstante, en general, este valor será distinto de 0 debido a errores en la medición de los datos y/o a una mayor concentración de iones que generan diferencias en el balance (Standard Methods, 1992). El cálculo de los meq/l de cada grupo, tanto para cationes como aniones, se hizo en base a la medida de las concentraciones de los iones simples (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Si⁴⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ y HCO₃⁻) multiplicada por sus respectivas valencias y ponderadas por el peso de ión en cuestión. Los datos se muestran en la tabla A1 del apéndice.

En la siguiente figura se representan los porcentajes de cationes y aniones obtenidos para cada una de las estaciones estudiadas.



Figura 5. Comparación entre cationes y aniones mayoritarios.

Se puede apreciar que las aguas de todas las estaciones poseen aproximadamente un contenido de cationes similar al de aniones, por lo cual, la diferencia entre ellos es pequeña.

Diagrama de Piper

Con los datos de las concentraciones de los iones mayoritarios, se construyó el gráfico de Piper de las aguas estudiadas, como se aprecia en la figura 4, donde A1-A13, son las estaciones estudiadas 1-13.



Figura 6. Diagrama de Piper.

En relación a las fuentes en estudio, es evidente que las aguas de la zona de Los Ipures (círculo pequeño), son muy diferentes de las otras, a pesar de que sus contenidos en cationes Na⁺ y K⁺ se encuentran ubicados en la misma

región, éstas, son principalmente bicarbonatadas.

Por su parte, las aguas de la zona de Hacienda Aguasana poseen contenidos elevados de cloruros y sulfatos y, las aguas de Las Pailas son solo cloruradas. Ambas están señaladas en el diagrama con un círculo grande.

Teniendo en cuenta que el catión predominante es el Na⁺, para todas las aguas en este estudio, se puede decir que las fuentes termales de Los Ipures son bicarbonatadas-sódicas, las de la Hacienda Aguasana son cloruradas-súlicas y las de Las Pailas son cloruradas-sódicas.

Diagrama de Gibbs

Con los datos de los cationes Na⁺ y Ca²⁺, en las aguas bajo estudio, se obtuvo el siguiente diagrama de Gibbs.



Figura 7. Diagrama de Gibbs de las aguas estudiadas.

Como se puede apreciar en la figura precedente y comparándola con la figura 4, las aguas de las zonas estudiadas poseen una tendencia hacia la evaporación-cristalización, en vista de que su contenido de SDT es elevado y la relación entre iones Na⁺ y Ca²⁺ es cercana a 1, lo cual tiene sentido ya que se trata de aguas termales y, en vista de su temperatura, el proceso de evaporación es más significativo que en las aguas no termales.

Isótopos oxígeno 18 (¹⁸O) y deuterio (²H)

El estudio de estos isótopos naturales es importante para comprender, entre otras cosas, cómo funciona internamente el acuífero o, en este caso, las fuentes termales en estudio.

En la tabla 6, se muestran los valores de las relaciones isotópicas de ¹⁸O y ²H, expresados en delta por mil (δ ‰).

Zona		Estación	δ ² H‰	Desviación estándar (δ²H‰)	δ ¹⁸ O‰	Desviación estándar (δ ¹⁸ 0‰)
	S	1	-		-	
	Las Paila	2	-117,02	0,54	-16,69	0,23
		3	-117,82	0,59	-15,91	0,25
		4	-105,85	1,48	-15,60	0,18
ar		5	-		-	
Pila	acienda Aguasana	6	-63,15	0,78	-10,24	0,53
Ξ		7	-62,60	0,14	-10,02	0,15
		8	-		-	
		9	-		-	
		10	-68,25	1,77	-9,94	0,03
	Т	11	-69,10	1,84	-10,21	0,08
Los Ipures		12	-64,60	0,85	-9,83	0,16
		13	-		-	

Tabla 6. Valores de las relaciones isotópicas de ¹⁸O y ²H, expresados en δ ‰, de las aguas termales estudiadas.

(-) Valores suprimidos por desviación estándar mayor de 2,0‰ para el δ^{2} H ó 0,3‰ para el δ^{18} O.

Se aprecia que las aguas de la zona de Las Pailas presentan un empobrecimiento importante respecto al deuterio y al oxigeno 18, en relación con los estándares VSMOW. En las aguas de la Hacienda Aguasana y Los Ipures, también se aprecia un empobrecimiento de estos isotopos, pero en menor magnitud.

Con estos valores se realizó una gráfica de δ^2 H vs δ^{18} O junto con la línea meteórica mundial (LMM), como se muestra en la figura 8.



Figura 8. Valores de δ^{18} O vs δ^{2} H

Giggenbach (1992) expresa que las aguas termales, producto de la circulación profunda de aguas meteóricas calentadas, conservarán su contenido isotópico, mientras que las aguas que hayan sufrido algún proceso como intercambio isotópico agua-roca a alta temperatura, mezcla de aguas o ebullición, tendrán un desplazamiento (hacia la derecha) del isótopo de oxígeno respecto a la LMM.

Como se aprecia en la figura 8, las aguas termales estudiadas se mantienen cercanas y casi alineadas a la LMM, no observándose el efecto de desplazamiento del isótopo de oxígeno, de hecho, en vez de estar enriquecidas en los isótopos pesados, se aprecia un empobrecimiento de los mismos.

Lo antes expuesto parece indicar que las aguas termales de Las Pailas, la Hacienda Aguasana y Los Ipures, provienen de aguas meteóricas que se

infiltran e interaccionan rápidamente con el calor que origina las altas temperaturas en las mismas. Un estudio isotópico de las precipitaciones en las zonas estudiadas podría corroborar estas afirmaciones.

GEOTERMÓMETROS QUÍMICOS

Es necesario recalcar que las temperaturas calculadas con los geotermómetros químicos no deben tomarse como definitivas, ni absolutas. Debe tenerse presente, el origen empírico de los algoritmos y que en su planteamiento no se consideran reacciones específicas, sino simples equilibrios e intercambios iónicos (Urbani, 1992).

Los geotermómetros químicos calculados se muestran para cada zona de estudio por estaciones. Las estaciones se muestran de izquierda a derecha, siendo la estación 1 la primera barra de cada grupo (para un mismo geotermómetro), la estación 2 es la segunda barra y así sucesivamente. Los valores de las temperaturas para cada geotermómetro, por estaciones, se muestran en la tabla A2 del apéndice.

Zona Las Pailas (estaciones 1 a 4)

En la figura 9, se muestran las temperaturas de reservorio calculadas con los diferentes tipos de geotermómetros químicos. Se aprecia que los valores más elevados de temperaturas, fueron los calculados con los geotermómetros de Na-K, como era de esperarse, ya que casi siempre arrojan valores más altos, considerándoseles como el límite superior de las temperaturas de reservorio. El geotermómetro de Na-K-Ca proporcionó un valor intermedio y, los de sílice, indicaron las temperaturas más bajas, considerándoseles como un límite inferior.

Esta distribución de temperaturas indica que las aguas de esta zona se

ubican entre 100 y 350°C aproximadamente y, por esta razón, tienen un gran potencial para ser empleadas con fines industriales, siendo el más importante, la generación de energía eléctrica (Llopis y Rodrigo, 2008).



Figura 9. Temperaturas de reservorio calculadas con geotermómetros químicos para las estaciones de Las Pailas.

También se aprecia que cada tipo de geotermómetro indica temperaturas muy parecidas para las cuatro estaciones estudiadas de esta zona, lo cual sugiere que la formación que produce estas manifestaciones termales puede ser la misma (mismo reservorio). Resulta curioso que el geotermómetro de Na-K-Ca, para la última estación, arroja una temperatura notoriamente mayor a las otras estaciones. Las diferencias existentes pueden atribuirse a los distintos recorridos que tiene el agua para salir a la superficie, ya que en ese proceso pueden disolverse o precipitarse distintas cantidades de minerales.

Zona Hacienda Aguasana (estaciones 5 a 11)

En la figura 10, se muestran las temperaturas de reservorio calculadas con los diferentes tipos de geotermómetros químicos.

Se puede apreciar que la tendencia de temperaturas estimadas por los geotermómetros es similar que en el caso anterior, mostrándose las temperaturas de reservorio entre los 70 y 250°C. Aunque estas temperaturas no son tan altas como en Las Pailas, también esta zona puede tener un potencial uso para la generación de electricidad u otros procesos industriales (Llopis y Rodrigo, 2008).



Figura 10. Temperaturas de reservorio calculadas con geotermómetros químicos para las estaciones de Hacienda Aguasana.

Las temperaturas calculadas por los geotermómetros de Na-K son similares para todas las estaciones y, de manera análoga, sucede con los geotermómetros de sílice. Sin embargo, el geotermómetro de Na-K-Ca, en las estaciones 9 y 10, presenta valores más altos que las otras. Nuevamente, las diferencias pueden atribuirse a los diferentes recorridos del agua al salir a la superficie, que pueden generar variaciones en su contenido mineral que afecten los cálculos.

Zona Los Ipures (estaciones 12 y 13)

En la figura 11, se muestran las temperaturas de reservorio calculadas con los diferentes tipos de geotermómetros químicos.



Figura 11. Temperaturas de reservorio calculadas con geotermómetros químicos para las estaciones de Los Ipures.

En esta figura igualmente se aprecia la misma tendencia en cuanto a los valores de temperaturas estimadas por los geotermómetros químicos en los casos anteriores.

Los resultados permiten ubicar las temperaturas de reservorio aproximadamente entre los 70 y 160 °C. En este caso, las temperaturas

obtenidas no son lo suficientemente elevadas para ser consideradas para la generación de energía eléctrica, pero aun así pueden ser empleadas para calefacción o refrigeración mediante bombas de calor y para algunos procesos agrícolas, como el secado de semillas, donde no se necesiten grandes cantidades de calor (Llopis y Rodrigo, 2008).

En la siguiente figura, se muestran los valores promedio de cada zona estudiada, por cada geotermómetro calculado.



Figura 12. Comparación de las medias de las temperaturas por zonas.

Se observa la distribución de temperaturas resultante de la aplicación de los geotermómetros por zonas y las temperaturas medidas en la superficie. La zona donde se obtuvieron las temperaturas más elevadas corresponde con Las Pailas, seguida por la Hacienda Aguasana y, por último, Los Ipures.

Los valores estimados para las temperaturas de los reservorios, en la mayoría de los casos, son proporcionales con las temperaturas superficiales en

las fuentes. Es decir, las fuentes con temperaturas superficiales más altas fueron las que arrojaron los valores más elevados de temperaturas calculadas con los geotermómetros químicos. Esto permite ratificar que, la zona de Las Pailas, es la que posee el mayor potencial para al aprovechamiento de la energía geotérmica, pudiendo ser más caliente que las otras por estar más cercana al foco de calor que genera estas manifestaciones y, probablemente, por presentar una menor incidencia de otros factores como la mezcla con aguas frías, distancia de recorrido, tipo de rocas, que sí podrían incidir en las temperaturas calculadas para Los Ipures y la Hacienda Aguasana.

CONCLUSIONES

Por su temperatura, las aguas de Las Pailas son hipertermales, en la Hacienda Aguasana poseen de tipos hipertermales y mesotermales y, en Los Ipures, las fuentes son mesotermales.

Por su pH, las aguas son ligeramente ácidas en todas las estaciones, excepto en 1, 4, 10 y 11, donde son ligeramente básicas. Esto parece indicar que las fuentes son dominadas por equilibrio carbónico.

Todas las fuentes estudiadas arrojaron valores altos de SDT y conductividad, por lo que todas las aguas están muy mineralizadas.

Según la predominancia de los componentes mayoritarios en las fuentes estudiadas, las aguas de Las Pailas son de tipo cloruradas-sódicas, las de la Hacienda Aguasana son cloruradas-sulfatadas-sódicas y las de Los Ipures son bicarbonatadas-sódicas.

Según el diagrama de Gibbs, las aguas estudiadas poseen una tendencia a la evaporación-cristalización.

Los geotermómetros químicos estimaron temperaturas de reservorio elevadas para las fuentes termales de Las Pailas, que pueden ser susceptibles de emplearse para la generación de energía eléctrica. Las de la Hacienda Aguasana y de Los Ipures pueden tener otras aplicaciones, dado que las temperaturas estimadas fueron inferiores.

Por su contenido de ¹⁸O y ²H, las aguas estudiadas pueden provenir de aguas meteóricas que, una vez infiltradas, se calientan debido al calor geotérmico, evidenciándose así la termalidad de las fuentes.

BIBLIOGRAFÍA

- Albert, J.; Corominas J. y Paris, C. 1979. El estudio hidrogeológico de los manantiales y su aplicación geológica: caso de las aguas termales, carbónicas y sulfhídricas de Cataluña. Acta geológica hispánica, 14: 391-394.
- American Society for Testing and Materials. Annual book of standards. 1994. Standard test methods chloride ion in water. ASTM D 1125-91.
- American Society for Testing and Materials. Annual book of standards.1992. Standard test methods for acidity or alkalinity of water. ASTM D 1067.
- Aranda, S. 2007. Características fisicoquímicas de las aguas termales de la hacienda posada Aguasana, Tunapuy, estado Sucre-Venezuela. Trabajo de ascenso. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumana.
- Arellano, V. 1999. Geotermia. Boletín IIE, septiembre/octubre: 223-224.
- Armiejo-Valenzuela M. y San Martín J. 1994. *Clasificación de las aguas mineromedicinales. Curas Balnearias y Climáticas. Talasoterapia y Helioterapia.* Ed. Computense. Madrid.
- Arnorsson, S. 1983. Implications for chemical geothermometry investigations. *Geotehermics*, *12*:119-128.
- Benítez, J. 2007. Análisis fisicoquímico de algunas fuentes de aguas termales de las zonas de El Pilar y Tunapuy del estado Sucre. Trabajo de ascenso. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Castany, G. 1971. *Tratado práctico de las aguas subterráneas*. Ed. Omega. Barcelona.

- CEAGS. 1998. "Estudio hidrogeológico y modelo matemático del acuífero del Valle de Silao-Romita". "Sistema estatal de información del agua"<<u>http://seia.guanajuato.gob.mx/panel/document/phpver.php?Id=28</u>89> (28/03/2012).
- Craig, H. 1965. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. Stable Isotopes in oceanographic studies and Palaeotemperatures. *Hydrology*, *215*:1-22.

Custodio, E. y Llamas, M. 1976. *Hidrología subterránea*. Omega, S.A. España. Davis, S. y De Wiest, R. 1971. *Hidrogeología*. Ediciones Ariel. España.

- Díaz, O. 1971. Análisis químico y físico de las aguas termales del estado Sucre. Trabajo de ascenso. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Díaz-González, L.; Santoyo, E. y Reyes, J. 2008. Tres nuevos geotermómetros mejorados de Na/K usando herramientas computacionales y geoquimiométricas: aplicación a la predicción de temperaturas de sistemas geotérmicos. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 25*: 465-482.
- Dickson, M.H. y Fanelli, M. 2003. *Geothermal energy: Utilization and technology*. UNESCO. Paris.

Doménico, P. y Schwartz, F. 1998. Physical and chemical hidrogeology. Wiley.

Donado, L. D. 1999. Hidrogeoquímica. En Hidrogeología con Aplicaciones y Casos de Estudio Latinoamericano. "Grupo de Hidrología Subterránea-UPC"<<u>http://www.h2ogeo.upc.es/Idonado/Publications/Donado 1999a.pdf</u>>(22/1 0/2010).

Fouillac, G. y Michard, J., 1981. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs: *Geothermics*, *10(1)*: 55-77.

Fournier, R.O y Truesdell, A.H. 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for
natural waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 37: 1255-1275.

- Fournier, R.O. 1981. Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. Wiley. N.Y.
- Fournier, R.O., 1979. A revised equation for the Na/K geothermometer: Geothermal Resources. *Council Trans.* 3, 221-224.
- Fournier, R.O., Sorey, M.L., Mariner, R.H. y Truesdell, A.H. 1979. Chemical and isotopic prediction of aquifer temperatures in the geothermal system at Long Valley, California. *Journal of Vulcanology and Geothermal Research*, 5: 17-34.
- Fournier, R.O., y Potter, R.W. 1982. A revised and expanded silica (quarz) geothermometer. *Geothermal Research Councill Bulletin, 11*: 3-9.

Freeze, R. y Cherry A. 1979. Groundwater. Prentice Hall. Londres.

- FUNVISIS. 2000. Mapa de fallas activas en Venezuela. <<u>http://www.funvisis.gob.ve/archivos/mapas/fallas_activas.pdf</u>>(20/02/2 011)
- Gibbs, R. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science 170:* 1088-1090.
- Giggenbach, W.F.; Gonfiantini, R.; Jangi, B.L. y Truesdell, A.H.1983. Isotopic and chemical composition of Parbati Valley geothermal discharges, NW Himalaya, India. *Geothermics*, *12*: 199-222.
- Hackley, P.; Urbani, F.; Karlsen, A. y Garrity, C. 2006. Mapa Geológico de Venezuela a Escala 1:750,000. U.S. Geological Survey Open File Report 2006-1109.<<u>http://pubs.usgs.gov/of/2006/1109/</u>> (11/06/2012).
- Hedberg, H.D. 1950. Geology of the eastern Venezuela Basin (Anzoategui-Monagas-Sucre-eastern Guarico portion). *Geological Society of America Bulletin, 61 (11):* 1173-1215.

Kazmann, R. 1965. Modern hydrology. Harper and Row. New York.

- Kemmer, F. y Callion, J. 1989. *Manual del agua, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones*. Tomo I. Editorial Me Graw-Hill. México.
- Kerstel, E.; Van Trigt, R.; Dam, N.; Reuss, J. y Meijer, H. 1999. Simultaneous determination of the ²H/¹H,¹⁷O/¹⁶O,and ¹⁸O/¹⁶O isotope abundance ratios in water by means of laser spectrometry. *Analitical chemistry, 71*: 5297 5303.
- Kotwicki, V. 1991. Water in the universe. *Hydrological Sciences Journal 36:* 49-66.
- Llopis, G. y V. Rodrigo. 2008. *Guía de la Energía Geotérmica*. Fundación de la. Energía de la Comunidad de Madrid. Madrid.
- Martínez, F. 1970. *Aguas termales de Venezuela*. Universidad de Los Andes. Publicaciones del Rectorado. Mérida.
- Mook, G. 2002. Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico. IGME. Madrid.
- Mora, L. 1996. Aplicación de métodos geoestadísticos para el análisis de parámetros de calidad de agua en acuíferos. Tesis. Centro Interamericano de Desarrollo e Investigación Ambiental y Territorial, Mérida.
- Mota, A. 2012. Tema 6. Química de los procesos ácido-base en aguas naturales: El sistema CO₂/Carbonato. <<u>http://www.ugr.es/~mota/Agua.html</u>>(16/10/2012).
- Nieva, D. y Nieva, R. 1987. Developments in geothermal energy in Mexico. A cationic geothermometer for propecting of geothermal resources. *Heat Recovery Systems & CHP, Vol 7, No. 3*: 243-258.

- OIEA. 1977. El papel esencial de los isótopos en el estudio de recursos hídricos. OIEA Boletin Vol. 19, № 1: 9-19.
- Ojeda, R. 1992. *Aguas termales de las Trincheras*. Talleres de Miguel Ángel García e Hijos. Caracas.
- Omre, H. 1984. *Geostatistics for natural resources characterization*. Reidel Publishing Company. Holanda.
- Portugal, E.; Izquierdo, G.; Barragán, R. M. y Romero, B. 2002. Hydrodynamic model of Los Humeros geothermal fíeld, México, based on geochemícal, mineralogical and isotopic data. *Geofísica Internacional*, *41*: 415-420.
- Renau, E. 2010. Elementos minoritarios y traza en la masa de agua subterránea 080.021 (plana de Castelló). Origen y procesos asociados. Tesis doctoral. Departamento de Ciencias Agrarias y del Medio Natural, Universitat Jaume I de Castelló, Castellón de la Plana.
- Roldan, G. y Ramirez, J. 2008. *Fundamentos de limnologia neotropical*. 2da edición. Editorial Universidad de Antioquia. Colombia.
- San Miguel de la Camara, M. 1956. *Geoquímica de las aguas termales*. Real Academia Nacional de Medicina. Madrid.
- Samper, J. y Carrera, J. 1990. *Geoestadística: Aplicaciones a la hidrogeología subterránea*. Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería. Barcelona.
- Senior, W. 1987. *Manual de métodos de análisis de agua de mar.* Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente.
- Soler, A.; Cañáis, A.; Goldstein, S.; Otero, N.; Antich, N. y Spangenberg, J. 2002. Sulfur and strontium isotope composition of the Llobregat River (N.E. Spain): tracers of natural and anthropogenic chemicals in stream waters. *Water, Air, and Soil Pollution, 136*: 207-224.

- Standard Methods. 1992. *Standard methods for the examination of water and wastewater.* American Public Health Association.
- TRUESDELL, A.H., 1976a. Sumary of section III, Geochemical techniques in exploration In: Proc. Second United Nations Symposium on the development and use of geothermal resources, San Francisco, Calif., U.S. Government Printing Office. Washington, D.C., V. 1.
- TRUESDELL, A.H., 1976b. Geotherm, a geothermometric computer program for hot spring systems: Proc. Second United Nations Symposium on the Development and use of geothermal resources, San Francisco, Calif., U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., V. 1.
- Urbani, F. 1984. Cálculos geotérmicos y tipos de aguas para las fuentes termales del estado Sucre. *Geotermia. Publicación especial nº 10:* 1-510.
- Urbani, F. 1984. *Evaluación de los recursos geotérmicos de Venezuela*. Ediciones del C.D.I.G.N. Caracas.
- Urbani, F. 1992. Geotermia en Venezuela. GEOS, 31:1-317.
- Vallejo, A. 2010. Estudio hidrogeoquímico de las fuentes de aguas termales de la zona de El Pilar, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

APÉNDICE

Tabla A1.	Concentraciones	en	meq/l,	de	cationes	у	aniones,	empleadas	para
estudiar e	l balance iónico.								

Z	ona	Estación	Na⁺	K⁺	Ca ²⁺	Si ⁴⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl	SO4 ²⁻
	S	1	35,4	6,6	6,9	5,9	2,1	5,1	40,4	3,4
	aila	2	34,5	6,4	6,7	5,9	2,2	5,4	41,5	3,6
	as P	3	33,7	6,2	7,2	5,9	2,4	5,9	40,1	3,7
	Гg	4	42,6	7,6	5,9	6,1	1,4	4,3	46,7	3,5
F	acienda Aguasana	5	45,2	3,8	19,5	2,2	5,1	14,5	40,5	25,5
Pila		6	45,2	3,7	19,4	2,2	5,4	14,7	40,5	26,7
Ш		7	49,7	4,1	18,9	2,7	4,2	19,2	44,1	24,7
		8	52,4	4,2	19,4	2,7	4,6	19,1	46,0	22,7
		9	58,6	4,6	15,8	2,3	4,0	17,4	51,2	30,4
		10	48,8	3,7	8,9	1,8	2,3	11,4	41,6	22,0
	-	11	49,7	3,9	14,9	2,4	3,6	16,5	43,4	23,2
Ľ	os	12	58,9	1,8	2,6	1,7	2,1	56,9	16,4	1,2
lp	ures	13	59,5	1,8	2,7	1,7	2,1	56,7	16,5	1,2

		Temperaturas de reservorio por estaciones													
	Las Pailas				Hacienda Aguasana							Los Ipures			
		N٥	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
		1	359	356	357	350	230	228	229	224	221	216	222	125	124
		2	356	353	355	349	260	258	259	255	253	249	254	172	171
	lice	3	379	375	377	369	240	237	238	233	230	225	231	128	127
S	S	4	353	350	352	345	235	233	233	229	227	222	227	135	134
RO		5	327	326	327	322	246	244	245	241	239	236	240	168	167
MET		6	355	352	354	346	231	229	229	225	222	217	223	128	127
NON		7	333	331	332	327	237	234	235	231	229	224	230	137	136
ERI		8	338	335	336	329	218	216	216	212	210	205	210	118	117
501	¥	9	249	247	241	276	167	166	175	176	193	200	182	177	176
U	Na	10	131	131	130	132	84	83	92	92	85	76	88	72	73
		11	127	127	127	129	87	87	94	94	88	80	90	77	77
		12	128	128	128	130	85	84	93	93	86	76	89	73	73
		13	120	120	120	122	72	71	80	80	73	63	75	59	60
	NKC	14	116	116	116	118	72	71	80	79	73	63	75	59	60

Tabla A2. Temperaturas calculadas por cada estación estudiada con cada geotermómetro utilizado.

NKC: Na-K-Ca

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	Hidrogeoquímica de aguas termales de las zonas de El Pilar y Los Ipures, Estado Sucre, Venezuela
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail		
	CVLAC	18 582 092	
,	e-mail	lopezhvictor@hotmail.com	
	e-mail		

Palabras o frases claves:

Hidrogeoquímica	
Aguas termales	
Geotermómetros	
Isótopos	

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química
	Ambiental

Resumen (abstract):

Se analizaron algunas fuentes de aguas termales de sitios cercanos a El Pilar y Los Ipures, en el estado Sucre. En total se estudiaron 13 estaciones. Se determinaron parámetros fisicoquímicos in situ: temperatura, pH, conductividad y sólidos disueltos totales. En relación con la temperatura, en la zona de Las Pailas, las aguas son hipertermales, con valores entre 82,2 y 90,1°C; en la Hacienda Aguasana son hipertermales y mesotermales, con valores entre 39,3 y 55,8 °C; mientras que, en Los Ipures, son mesotermales, con valores entre 41,8 y 45,0°C. Respecto al pH, algunas aguas son ligeramente ácidas y otras, ligeramente básicas. Todas son altamente mineralizadas, con conductividades entre los 7,80 y 15,97 mS/cm. Además, se determinó la presencia de componentes mayoritarios: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ y Si⁴⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ y HCO₃⁻. Las aguas de Las Pailas son de tipo cloruradas-sódicas, las de la Hacienda cloruradas-sulfatadas-sódicas Aguasana son У de Los Ipures son bicarbonatadas-sódicas. Entre los componentes minoritarios se encontraron Zn²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺ y Mn²⁺. Para estimar las temperaturas de reservorio de las fuentes termales, se calcularon geotermómetros guímicos de Na-K, Na-K-Ca y sílice, los cuales arrojaron los siguientes intervalos de temperaturas: en Las Pailas, entre 115 y 359°C; en la Hacienda Aguasana entre 62 y 260°C; y en Los Ipures, entre 59 y 123°C. Por último, el análisis de los isotopos ²H y ¹⁸O indicó que estas aguas termales provienen de fuentes meteóricas, las cuales se infiltran y una vez en contacto con la fuente de calor, producen la termalidad observada.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL	/ Código CVLAC / e-mail
Mostue, Maj Britt	ROL	
	CVLAC	11 681 275
	e-mail	mmostue@yahoo.no
	e-mail	
	ROL	
Fuentes, María Valentina	CVLAC	4 184 222
	e-mail	mvfuentesh@gmail.com
	e-mail	
Martínez Gregorio	ROL	
	CVLAC	8 439 342
	e-mail	gmartinez@udo.edu.ve
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2042	04	24
2013	01	31

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 4/6

Nombre de archivo	Tipo MIME			
tesis-lopezv.DOC	Aplication/word			

Archivo(s):

Alcance:

Espacial:	NACIONAL	(Opcional)
Temporal:	TEMPORAL	(Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE CONSEJO UNIVERSITARIO RECTORADO

CU Nº 0975

Cumaná, 0 4 AGO 2009

Ciudadano **Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ** Vicerrector Académico Universidad de Oriente Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda "SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC Nº 696/2009".

Letdo el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

ſ	UNIVERSION RURE OFIENTE	nago a usted a los fines consiguientes.
	SISTEMA DE BIBLIOTECA	Cordialmente CINARIANA DE
	Magalez	Su de load de contrate
	RECIBIDO POR	
	FECHA GI ALCY HORA	JUAN A. BOLANOS CUNNELO
		UNIVERSI

C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso-6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : "los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización".

pez Victor Autor

Mostue Maj Britt Tutor