

# Hidrogeoquímica y procesos naturales de ablandamiento del agua subterránea en sistemas kársticos

• Luvina Bibiano\* • J. Gárfias •  
Universidad Autónoma del Estado de México

\*Autor de correspondencia

• Hilario Llanos •  
Universidad del País Vasco, España

## Resumen

Bibiano, L., Gárfias, J., & Llanos, H. (mayo-junio, 2015). Hidrogeoquímica y procesos naturales de ablandamiento del agua subterránea en sistemas kársticos. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 6(3), 57-78.

El agua que emerge de los manantiales kársticos contiene altas concentraciones de dureza total causadas por la disolución de formaciones geológicas carbonatadas, lo cual limita el uso doméstico e industrial del recurso en estas zonas. El enfoque aplicado consistió en el análisis de los procesos geoquímicos y del ablandamiento natural para estimar los factores que controlan la dureza del agua en áreas kársticas. Una serie de muestras de agua se tomaron a lo largo del sistema hidrogeológico, considerando cuatro manantiales principales y tres sitios sobre los canales de flujo. Sobre la dirección del flujo se observó un cambio en la caracterización del agua de  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$  a  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na-Cl}$ , aunada al enriquecimiento iónico atribuido a la disolución de los minerales del sustrato. Además, se ha inferido la ocurrencia de procesos de dedolomitización originados en la disolución de minerales evaporíticos. Asimismo, casi 60% de las muestras presenta sobresaturación en cuanto a la calcita, en la mayoría de los casos como consecuencia de la pérdida del  $\text{CO}_2$  disuelto, lo cual induce el ablandamiento natural del agua. Esta evolución es causada por dos cambios físicos que experimenta el flujo en su trayecto superficial: turbulencia y aireación, que incrementan la interfase aire-agua, alcalinizando el pH del agua con la consecuente precipitación de la dureza del agua. La investigación futura, dirigida a la predicción de las tasas de reacción, debería enfocarse en la evaluación en la desgasificación del  $\text{CO}_2$  que gobierna los procesos de ablandamiento del agua en el medio natural.

**Palabras clave:** Karst, dureza del agua, ablandamiento natural, precipitación de calcita, desgasificación del  $\text{CO}_2$ .

## Abstract

Bibiano, L., Gárfias, J., & Llanos, H. (May-June, 2015). *Groundwater Hydrochemistry and Natural Softening Processes in Karstic Systems*. *Water Technology and Sciences (in Spanish)*, 6(3), 57-78.

Water from karstic springs contains high concentrations of total hardness from the dissolving of geological carbonate formations, which prohibits its use for domestic and industrial purposes in these zones. The approach used consisted of analyzing geochemical and natural softening process to estimate the factors that control water hardness in karstic areas. A series of water samples were taken throughout the hydrogeological system which included four main springs and three sites from channel flows. A change in the characterization of the water from  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$  to  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na-Cl}$  was observed in the direction of the flow, as was ionic enrichment attributable to the dissolving of minerals in the substrate. In addition, dedolomitization processes caused by the dissolving of evaporative minerals have been inferred. Nearly 60% of the samples were oversaturated with calcite, most as a result of the loss of dissolved  $\text{CO}_2$ , which causes the natural softening of water. This evolution is caused by two physical changes which the flow undergoes as it travels its course—turbulence and aeration—which increase the air-water interface and the pH of the water, resulting in the precipitation of the hardness of the water. Future research aimed at predicting reaction rates should evaluate the degassing of  $\text{CO}_2$  which governs the softening of water in nature.

**Keywords:** Karst, water hardness, natural softening, calcite precipitation,  $\text{CO}_2$  degassing.

---

Recibido: 14/01/2013  
Aceptado: 12/03/2015

---

## Introducción

El análisis de los acuíferos kársticos presenta una gran dificultad debido a su carácter heterogéneo que, a su vez, limita el adecuado conocimiento de sus propiedades, en especial las que condicionan el tipo de flujo y el almacenamiento. Esta condición tiene un impacto substancial sobre los procesos fisicoquímicos y sobre la calidad final del agua que circula en estas formaciones geológicas. El estudio temporal de los parámetros fisicoquímicos del agua en estos acuíferos, tales como la temperatura y la conductividad eléctrica (Baena, Andreo, Mudry, & Carrasco-Cantos, 2007), el pH y el análisis de la evolución geoquímica (Karimi, Raesi, & Bakalowicz, 2005; Fournier *et al.*, 2007; Andreo, Carrasco-Cantos, Bakalowicz, Mudry, & Vadillo, 2002; Peyraube, Lastennet, & Denis, 2012), así como el uso de modelos (Gárfias & Llanos, 2001), han propiciado un mejor conocimiento del funcionamiento de los acuíferos carbonatados. Asimismo, han sido desarrollados estudios preliminares para obtener una imagen básica del acuífero y orientar el posterior trabajo de campo, como por ejemplo el análisis de las series de tiempo (Larocque, Mangin, Razack, & Banton, 1998; Llanos y Gárfias, 2006), ya que utilizan datos de observaciones continuas de fácil obtención. No obstante ello, el análisis y la interpretación de los mismos es compleja, por lo que para una adecuada interpretación es necesario considerar de manera conjunta todos los posibles aspectos hidrodinámicos, litológicos, geométricos e hidrogeoquímicos.

Es bien conocido que las aguas procedentes de manantiales kársticos contienen altos índices de dureza originada en la disolución de las formaciones carbonatadas que la conforman, restringiendo este hecho el uso de los recursos hídricos para el desarrollo de distintas actividades productivas, entre las que se encuentra la acuicultura (Bibiano, Gárfias, & Llanos, 2006). En este contexto, una parte importante de la investigación se orienta hacia la comprensión de los principios fundamentales sobre el origen de su composición y los procesos de ablandamien-

to (Bibiano, 2009). En principio, la evolución que experimenta este componente del agua en el interior de los acuíferos kársticos, desde su infiltración hasta que emerge al exterior, ha sido atribuida, entre otras cuestiones, a los cambios en las tasas de flujo, temperatura, interacción agua-roca, y disolución o precipitación de carbonatos, constituyendo esta última la principal causa de la dureza del agua, que se caracteriza por un alto contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  disuelto en el agua (Zhang, Peart, Zhang, Zhu, & Cheng, 2000). De hecho, mediante muestreos puntuales, efectuados a lo largo y ancho de un acuífero kárstico, es posible constatar que las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  se incrementan en la dirección del flujo, evidenciando así la ocurrencia de los procesos de disolución.

Bajo estas circunstancias y dada la reconocida importancia del agua subterránea para atender las diversas necesidades cualitativas y cuantitativas de este recurso, el presente artículo tiene como finalidad principal establecer un análisis comparativo entre los parámetros fisicoquímicos que describen los procesos naturales de ablandamiento. En este sentido, se ha puesto de manifiesto la utilidad que tiene la caracterización hidrogeoquímica en el estudio de las interacciones existentes entre cuatro indicadores fisicoquímicos principales, tales como la presión parcial de bióxido de carbono ( $\text{pCO}_2$ ), el índice de saturación de la calcita ( $\text{IS}_c$ ), el pH y la dureza total (DT). Este análisis no sólo permite demostrar que dichos parámetros son determinantes en la interpretación de la química de los compuestos carbonatados en sistemas kársticos, sino que, además, proporciona una descripción de los procesos naturales de ablandamiento del agua que tienen lugar en su trayecto por los diferentes puntos que integran la zona de estudio.

## Descripción de la zona de estudio

### *Ubicación y características geográficas*

La zona de estudio, localizada en el extremo sur del Estado de México, México, a 160 km de la ciudad de Toluca, forma parte de la comunidad Santa Ana Zicatecoyan, en el municipio de Tla-

tlaya (figura 1). Geográficamente se encuentra a una elevación aproximada de 600 msnm, entre los 100° 4' 7" N y 18° 21' 57" O, colindando al norte con el municipio de Amatepec, y al sur, este y oeste, con el estado de Guerrero. En esta zona predomina el clima cálido subhúmedo tipo Aw0(w)(I')g, correspondiente a una región subtropical, con temperatura media anual de 23.9 °C ( $7.3 < T \text{ °C} < 40$ ) (GEM, 1993), que ha condicionado el desarrollo de suelos de textura arcillo-arenosa, consistencia fina y porosa, plasticidad media y permeabilidad ligeramente alta, sobre un substrato rocoso localizado entre

los 30-60 cm (López-Ramos, 1981). En el área se cuenta con una precipitación media anual que fluctúa entre los 1 000 y 1 500 mm, con una máxima precipitación en junio, con lluvias que van de 260 a 270 mm, mientras que la mínima se presenta en marzo y febrero, con un valor menor a los 5 mm. En la entidad se tiene identificado que los meses con menor precipitación se extienden de octubre a marzo, mientras que el periodo lluvioso se extiende de junio a septiembre. El periodo más caluroso ocurre entre abril y junio, y el más frío entre diciembre y febrero (INEGI, 2011; Conagua, 2008).

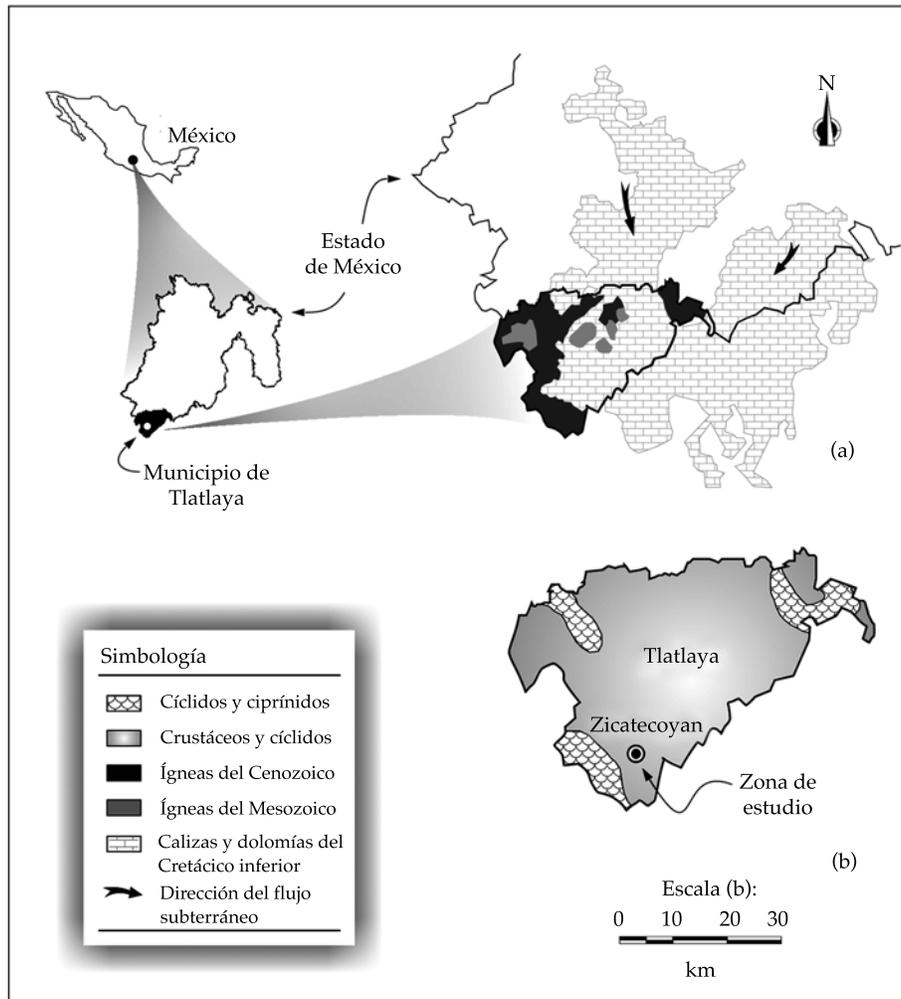


Figura 1. Localización general y regional de la zona de estudio en la que se contrastan (a) la geología regional predominante respecto a las (b) zonas acuícolas potenciales para el municipio de Tlatlaya, Estado de México. Se indica además la dirección preferencial del flujo regional.

En este sector geográfico, la fisiografía accidentada, aunada a la prevalencia de una condición socioeconómica marginada, limita la disponibilidad de los recursos hídricos para la población, los cuales, en su mayoría, son de carácter temporal destinados a las prácticas agrícolas y ganaderas de tipo extensivo. También existen zonas puntuales con características hídricas bien definidas, cuyas condiciones hidrológicas y climatológicas permiten una productividad más diversificada, como es el caso de la acuicultura rural. Es importante destacar que la caracterización hidroquímica del agua en estas regiones, definida como carbonatada, restringe la eficiencia de los sistemas de producción acuícola hacia una modalidad extensiva de bajo rendimiento, con especies que presentan un amplio margen de tolerancia a las características del agua kárstica.

Los manantiales y escorrentías destinados a la producción acuícola tienen altas concentraciones de dureza total, principalmente de calcio y magnesio, provenientes de la disolución de las rocas carbonatadas que componen las formaciones geológicas dominantes. Estos procesos de disolución, típicos en los acuíferos kársticos, propician la asociación entre cationes divalentes, principalmente de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , y componentes aniónicos como  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , otorgándole a la dureza del agua un carácter temporal respecto a su composición original, especialmente en condiciones de sobresaturación (Hem, 1992; Zhang *et al.*, 2000; Faust & Aly, 1999), afectando de manera significativa su calidad, uso y formas de tratamiento (Batchelor, Lasala, Mcdevitt, & Peacock, 1991).

### *Hidrogeología regional*

La zona de estudio se encuentra asociada con una unidad estructural de orden mayor denominada Sierra Madre del Sur (Demant, 1981; Ferrari, 2000); esta cadena montañosa compuesta principalmente por un basamento de rocas metamórficas, desplazada durante el Jurásico, se integra a menor escala en la cuenca del río Balsas. Esta área sirve de base para otras for-

maciones impermeables que integran dolomías, calizas recristalizadas y lechos rojos compuestos de arcillas, arenas y limo del Paleozoico, Triásico y Jurásico. Aunque la unidad incluye una gran diversidad de formaciones de desigual litología y edad, resaltan las rocas carbonatadas, en su mayoría de tipo brechoide, intercaladas lateralmente con materiales de naturaleza variable, que incluyen limolitas calcáreas, areniscas de grano fino, y calizas arcillosas y dolomitizadas, siendo estas últimas predominantes hacia el techo de las secuencias estratigráficas. La estructuración de los materiales determina un moderado número de sistemas hidrogeológicos de gran interés local, cuyo funcionamiento está asociado con numerosos manantiales con caudales que muestran una elevada regularidad interanual (López-Ramos, 1981).

El acuífero principal se compone básicamente de calizas y dolomías del Cretácico inferior (López-Ramos, 1981), que muestra altos valores de porosidad y permeabilidad debido a intensos procesos de karstificación controlados y desarrollados por la existencia de una intensa red de fracturas (figura 1a). De acuerdo con Vázquez-Sánchez, Cortés, Jaimes-Palomera, Fritz y Aravena (1989), en la región de la Sierra Madre del Sur existen evidencias en las cuencas vecinas a la zona de estudio de la presencia de rocas evaporíticas que incluyen las halitas, anhidritas y yesos, alternando con las rocas carbonatadas en distinta proporción. En consecuencia, el esquema de drenaje es muy complejo debido al carácter heterogéneo del medio acuífero, caracterizado por la presencia de amplios rangos de permeabilidad en la roca y motivado por la propia estructuración asociada con la deformación tectónica regional, por lo que comúnmente las corrientes de agua, tras un efímero recorrido en superficie, se incorporan al sistema acuífero a través de cavidades y zonas de lapiaz desigualmente distribuidas en las calizas, reapareciendo a la postre como manantiales. La recarga del sistema se debe casi en exclusiva a la infiltración del agua meteórica sobre la totalidad de sus afloramientos, incorporándose después al esquema regional

de drenaje que, con dirección noreste-suroeste, se encuentra en estrecha asociación con las variaciones topográficas del territorio, definiendo de modo indirecto los valores de los gradientes hidráulicos que gobiernan el sistema de flujo en el interior del acuífero (figura 1a).

Es tal la importancia del acuífero en cuestión, tanto por su extensión como por el amplio desarrollo de procesos kársticos que en él concurren, que a escala regional se configura *a priori* como una zona de gran interés para el aprovechamiento de sus recursos hídricos (Ifo-megem, 2007). Por estas razones, entre otras, la zona está incluida también en el mapa acuícola nacional (INEGI, 1994), donde se destacan sus características climatológicas e hidrológicas favorables, además de la existencia de un elevado potencial para el desarrollo de la acuicultura, en particular cíclidos y crustáceos dulceacuícolas (figura 1b).

La dureza del agua no se considera un parámetro nocivo para la sustentabilidad acuícola, sin embargo, las concentraciones no óptimas para el requerimiento de los organismos acuáticos pueden limitar determinadas etapas de su desarrollo. El agua natural puede clasificarse bajo la consideración de su potencial productivo, fitoplanctónico y béntico por el grado de dureza total que contiene. De acuerdo con Boyd (1974), dicha clasificación considera los efectos de esta composición sobre la productividad natural del medio acuático, delimitando extremos mínimos de 0-10 mg l<sup>-1</sup>, en aguas pobres para el desarrollo piscícola, y extremos máximos superiores a los 500 mg l<sup>-1</sup> para las aguas extremadamente duras. En una posición intermedia, las aguas medianamente duras, situadas entre los 80 y 110 mg l<sup>-1</sup> están catalogadas como aguas piscícolas muy productivas (Blanco, 1984).

En este contexto, la principal objeción, de cara al uso de sus recursos, podría ser generalizada para todos los acuíferos kársticos, cuyas condiciones hidrogeoquímicas son limitantes del uso convencional del agua, presentando mayores restricciones para el desarrollo de las actividades productivas, como es el caso de la acuicultura, con especies rentables altamente sensibles a este componente (Bibiano

et al., 2006). En este sentido, la mayoría de los estudios, incluido el presente, se orienta a la comprensión de los principios fundamentales acerca del origen de la misma y de sus procesos de ablandamiento.

## Materiales y métodos

El estudio ha incluido la caracterización hidrogeológica e hidrogeoquímica en torno al sector investigado, así como la definición de los indicadores fisicoquímicos relacionados con el proceso de ablandamiento natural del agua. Así, en una primera instancia, y tras el análisis de la información disponible, se delimitó el área de estudio y la ubicación de los manantiales asociados con el acuífero kárstico allí existente, lo que permitió establecer el modelo hidrológico conceptual del sistema acuífero. La elección de los manantiales, en número de cuatro, se efectuó considerando el régimen de descarga y sus particulares contribuciones volumétricas a la unidad acuícola, cuyos registros se obtuvieron de la bitácora de operación de dicha unidad. De estas fuentes, una corresponde al manantial principal mientras que el resto se ha catalogado como de importancia secundaria (figura 2).

En una segunda etapa se desarrolló el trabajo de campo, teniendo en cuenta las descargas de los manantiales seleccionados, los puntos de entrada y salida de agua en la unidad acuícola y las escorrentías circulantes por el cauce adyacente a la unidad. Por último, a fin de investigar la influencia del medio y su efecto sobre la dureza del agua y sus procesos de ablandamiento natural, se llevó a cabo el análisis combinado de la información procedente de los muestreos efectuados a lo largo del estudio, estableciendo de manera cuantitativa los procesos y la evolución hidrogeoquímica espacio-temporal de los parámetros fisicoquímicos y de los compuestos carbonatados intervinientes.

## Integración del área de estudio

De acuerdo con la información hidrometeorológica existente y la posición relativa de la

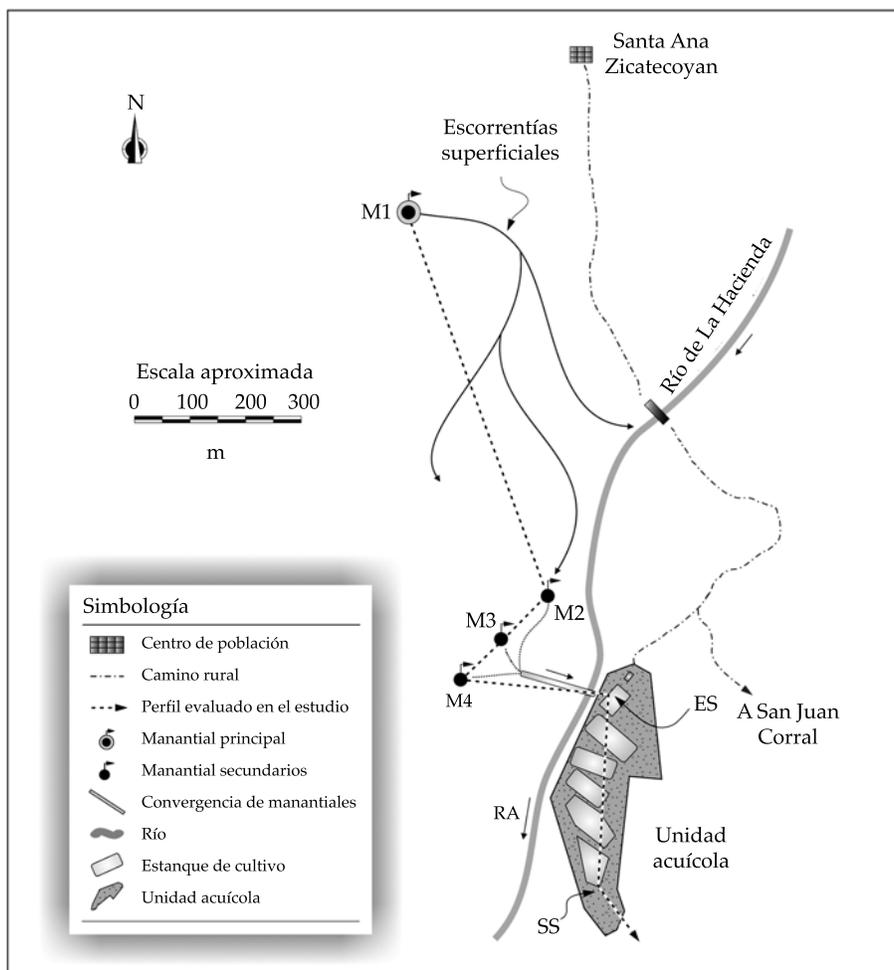


Figura 2. Ubicación de los sitios de muestreo y las componentes más relevantes que integran la zona de estudio. En el plano (sin escala) se indican el manantial principal (M1), los manantiales secundarios (M2, M3 y M4), la entrada del agua a la unidad acuícola (ES), el efluente de la unidad (SS) y el río adyacente (RA).

unidad acuícola respecto del sistema acuífero inmediato, se estableció en 20 ha la superficie de la zona de estudio. En el interior de esta área de influencia, para estimar la evolución hidroquímica espacial del agua kárstica, se definieron siete puntos de muestreo que fueron seleccionados entre manantiales y cauces superficiales, todos ellos relacionados con el funcionamiento del acuífero carbonatado y vinculados de alguna manera con el esquema de producción llevado a cabo en la unidad acuícola.

Con la selección de cada punto de muestreo se ha tratado de representar estratégicamente

la evolución hidroquímica espacial que los distintos efluentes experimentan en función del tiempo. Así, el manantial 1 (M1), que es la fuente principal, de carácter permanente, provee un caudal promedio anual de  $\sim 100 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ , parte del cual es captado en las inmediaciones de la zona de estudio bajo la forma de flujos superficiales no canalizados. El manantial 2 (M2) es una surgencia de tipo secundario, que recibe además las escorrentías superficiales del M1; en el trayecto descendente, el caudal experimenta un salto aproximado de 1.2 m. Los manantiales 3 y 4 (M3 y M4) son dos surgencias menores

de tipo secundario canalizadas, ya sea en su origen (M3) o por entubamiento (M4) hacia la entrada a la unidad acuícola. Estos manantiales secundarios se caracterizan por presentar un bajo aporte y una mayor irregularidad en comparación con el manantial 1 (M1), pudiendo variar estacionalmente sus caudales entre 1.5 y 4 l·s<sup>-1</sup>, los cuales se dirigen hacia la unidad acuícola mediante una tubería de polietileno de alta densidad de 4".

Posteriormente, hacia la entrada del sistema (ES) convergen los flujos parciales procedentes de los manantiales descritos con destino al abastecimiento de la unidad acuícola, la cual se encuentra estructurada por un conjunto de siete estanques interconectados en desnivel, que tienen como efluente general de la unidad la salida del sistema (SS). Por último, el río adyacente (RA), considerado como punto de referencia, corresponde a un cauce superficial de carácter permanente inmediato a la unidad acuícola que, en dirección norte-sur, atraviesa de forma longitudinal la zona de estudio. Este curso de agua recibe aportes parciales del manantial principal (M1), que se combinan con los vertidos intermitentes domésticos, así como de la ganadería de pequeña escala de la zona (figura 2).

#### *Caracterización hidrogeoquímica del acuífero kárstico*

La caracterización hidrogeoquímica detallada facilitó la comprensión de los procesos inorgánicos que controlan la composición química de las aguas de los manantiales y de las escorrentías superficiales asociadas con ellos. Además, los resultados de los análisis realizados permitieron describir las relaciones existentes entre las distintas variables fisicoquímicas, su distribución espacial y la evolución hidrogeoquímica temporal. En la región se tiene identificado que los meses con menor precipitación se extienden de octubre a marzo, mientras que el periodo lluvioso va de junio a septiembre. El periodo más caluroso ocurre entre abril y junio, y el más frío entre diciembre y febrero. Los indicadores climatológicos estatales o regionales (INEGI,

2011; Conagua, 2008) sustentan la clasificación que en la presente investigación se le ha asignado al clima local, por lo que se definieron tres periodos para realizar los muestreos: el periodo seco y caluroso (de abril a junio), denominado estiaje-cálido; el caluroso y lluvioso (julio a septiembre), llamado cálido lluvioso; y el resto del año (octubre a marzo) denominado estiaje templado.

Los parámetros fisicoquímicos de campo, como alcalinidad, dureza total y CO<sub>2</sub> disuelto, se determinaron *in situ* con un equipo portátil HACH FF-2; la temperatura y conductividad eléctrica, con un equipo YSI 3010FT y el pH, con un equipo YSI 6010FT. Estos dos últimos parámetros se midieron de forma continua con anticipación a la toma de muestra y sólo se procedió con el muestreo cuando sus valores se estabilizaron al menos durante 15 minutos. Para la caracterización del agua se consideraron como elementos mayoritarios los cationes Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, determinados por espectrofotometría de absorción atómica con un equipo Spectra 600, mientras que los aniones HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se identificaron mediante espectrofotometría UV/VIS en el Laboratorio de Calidad del Agua del Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA). Las muestras para análisis de cationes fueron acidificadas de modo conveniente *in situ* con un valor de pH de 2 con HNO<sub>3</sub>. Por último, la estimación de la electroneutralidad sólo incluyó los balances iónicos con márgenes de error menores al ±10%, siendo aceptables, de acuerdo con Güler, Thyne, Mccray y Turner (2002), para los propósitos de este estudio.

#### *Procesos hidrogeoquímicos*

Como técnica alternativa para la comprensión integral de la química del agua se precisó de la aplicación del análisis multivariado en componentes principales (AMCP), incluyendo los valores de los diferentes elementos mayoritarios disueltos y algunos parámetros fisicoquímicos de interés determinados a partir de sus relaciones iónicas (Cl<sup>-</sup> y Mg<sup>2+</sup>), lo que permitió establecer las hipótesis relativas a los procesos hidro-

geoquímicos ocurridos. Para ello se utilizó el paquete SPSS (Hair, Anderson, Tatham, & Black, 1998), partiendo de la creación de una base de datos, a fin de generar la matriz de correlación de coeficientes y aplicar las pruebas de Kaiser-Meyer-Olkin y Bartlett. Después, seleccionando el método de extracción de componentes principales (eigenvalores) y el número de factores, se calcularon mediante la técnica de rotación Varimax los valores de los distintos factores y sus correspondientes puntuaciones factoriales referidas a las coordenadas de las componentes principales. La particular representación gráfica de dichas puntuaciones factoriales constituye una prueba sintética de las variaciones espacio-temporales en la composición química del agua.

#### *Evolución hidrogeoquímica espacio-temporal*

Para visualizar la evolución química de los compuestos carbonatados se elaboró una gráfica aproximada del perfil del sitio de estudio en el cual se pudieran distinguir las características físicas y la ubicación de cada punto de muestreo. Sobre la sucesión de puntos, comprendidos en el esquema, se analizaron las variaciones de cuatro indicadores fisicoquímicos: la presión parcial del bióxido de carbono ( $p\text{CO}_2$ ) (Deutsch, 1997), el índice de saturación de la calcita ( $IS_c$ ) (Stuyfzand, 1989, Neal, 2002; Wade, Neal, Smart, & Edwards, 2002), el pH y la dureza total, los cuales, en conjunto, permiten la interpretación de los mecanismos relacionados con el ablandamiento natural del agua. Teniendo como base dichos indicadores y su evolución hidrogeoquímica espacio-temporal, se concibió un plan de investigación más amplio de los recursos hídricos existentes en la zona de estudio en etapas subsecuentes de esta investigación, tendiente a una mejora de sus aprovechamientos y optimización respecto a ciertos requerimientos de calidad del agua.

#### **Resultados y discusión**

La caracterización hidrogeoquímica de la zona de estudio, entre otros resultados, ha permitido interpretar el efecto de las características

fisiográficas de la región en el comportamiento hidrodinámico del conjunto de manantiales y escorrentías superficiales que la conforman. Así, la presencia de pendientes, cascadas y canalizaciones, así como el entubamiento de estas surgencias, derivan en el incremento de la velocidad y la turbulencia del agua, dando origen a procesos de aireación que modifican de manera gradual la química del agua.

#### *Análisis de la caracterización hidrogeoquímica*

El análisis de las relaciones iónicas entre los componentes mayoritarios del agua de los manantiales permite inferir los procesos de mineralización y evaluar su evolución hidroquímica. A partir de la obtención de las facies hidroquímicas, basado en el diagrama de Piper, se han identificado las principales reacciones de disolución y/o precipitación (Hounslow, 1995) en el agua subterránea de la región de estudio.

En este sentido, el agua de los manantiales se caracteriza cualitativamente como bicarbonatada-cálcica-clorurada-sódica ( $\text{HCO}_3\text{-Ca-Cl-Na}$ ), que evoluciona desde el punto de vista temporal del tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$  en el estiaje cálido, al tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na-Cl}$  para la estación cálido lluviosa (figura 3). Su composición, vinculada con la litología predominante, típica de los sistemas kársticos, se modifica con la intensificación de la recarga del acuífero en la temporada lluviosa, en la cual ocurre un desplazamiento del agua subterránea de mayor mineralización debido al proceso de karstificación. Además de la vinculación con la litología, el agua subterránea también es susceptible de experimentar una evolución fisicoquímica espacial o temporal resultante de las interacciones complejas del proceso de recarga, el tipo de flujo y el almacenamiento, siendo el tiempo de residencia un factor determinante. Por otra parte, el grado de mineralización del agua en los sistemas kársticos depende del volumen de recarga, si ésta es dispersa o concentrada, y del componente gaseoso del subsuelo ( $\text{CO}_2$ ) dependiente de la actividad biológica y la temperatura.

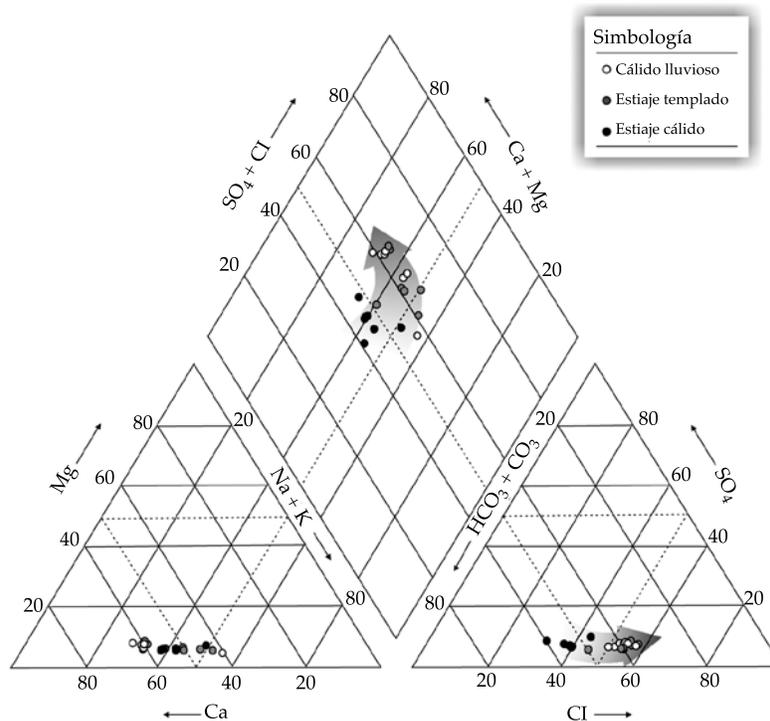


Figura 3. Diagrama de Piper para los tres periodos estacionales de muestreo establecidos en la zona de estudio. Las flechas indican una mayor disolución iónica en la temporada lluviosa, que produce un desplazamiento hacia la zona cálcica bicarbonatada con una mayor disolución de cloruros.

### Procesos hidrogeoquímicos

La litología que conforma la formación geológica, sobre la cual se encuentra el área de estudio, determina la variabilidad en la composición química del agua subterránea drenada a través de los manantiales. La presente investigación se circunscribe principalmente al ámbito de un acuífero carbonatado, en el que las reacciones químicas más comunes a lo largo de las líneas de flujo son por efecto de la disolución de minerales calizos, aunque también ocurre sobre otros minerales (evaporitas).

La figura 4 presenta el análisis de componentes principales (ACP) aplicado a ocho variables hidroquímicas para cada punto de muestreo. A partir de la consideración de dos de las componentes más significativas, los resultados explican un 75% de la varianza total, con lo cual se ha deducido de manera estadística el origen litológico de la composición iónica y

la ocurrencia espacio-temporal de los procesos hidroquímicos desarrollados *in situ* (Melloul & Collin, 1992; Papatheodorou, Lambrakis, & Panagopoulos, 2007).

En el ACP se observan dos grupos con una alta correlación: entre los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , así como entre el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{Cl}^-$  (figura 4a). Esta analogía puede atribuirse a la disolución de los estratos minerales discontinuos existentes al interior de acuífero, los cuales constituyen la litología resultante de los procesos diagenéticos de la formación kárstica. Entre estos se incluyen los minerales evaporíticos como el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) y la halita ( $\text{NaCl}$ ), además de los sedimentarios, como las calizas, por ejemplo, travertinos ( $\text{CaCO}_3$ ) y dolomías ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). La estrecha correlación entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  es indicadora de una presencia importante de halita ( $\text{NaCl}$ ), mientras que con la relación existente entre el  $\text{SO}_4^{2-}$  y el  $\text{Ca}^{2+}$  se infieren procesos de disolución evaporítica.

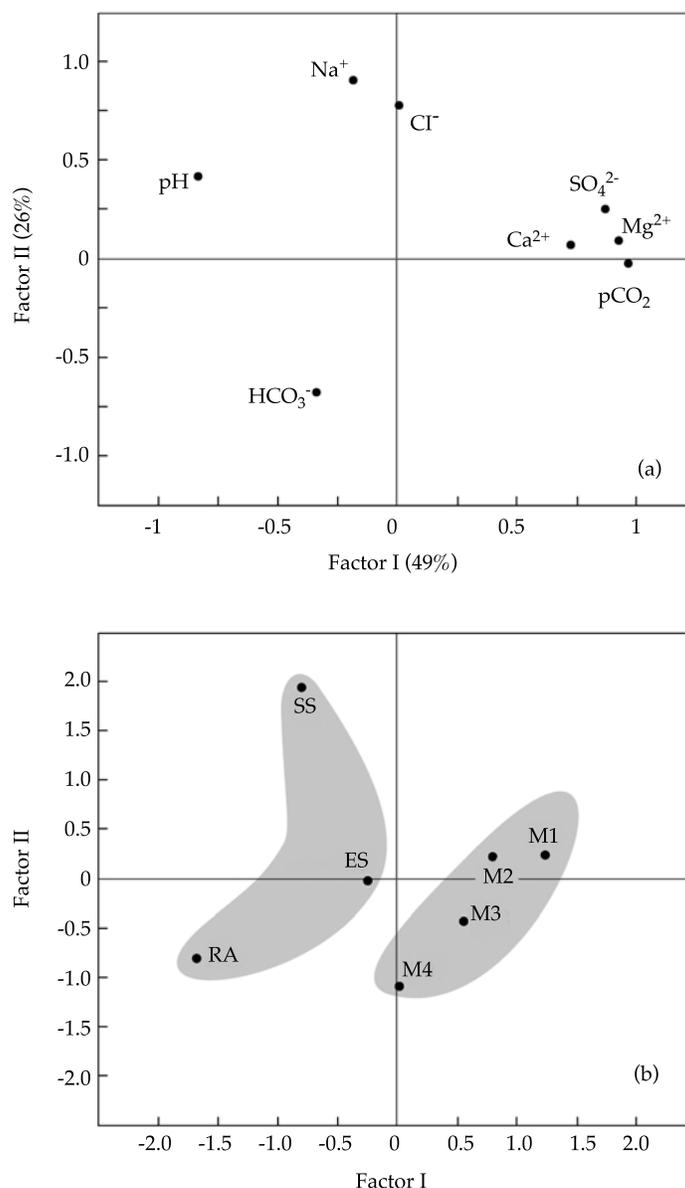


Figura 4. a) Distribución de las variables hidrogeoquímicas como resultado de la aplicación del análisis factorial mediante el método de componentes principales. Asimismo, se indica el peso de las componentes entre paréntesis; (b) análisis de puntuaciones factoriales de los sitios de muestreo en cada uno de los factores resultantes: el manantial principal (M1), los manantiales secundarios (M2 y M3), la entrada al sistema (ES), la salida del sistema (SS) y el río adyacente (RA).

Una correlación inversa entre el Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> respecto a los HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sugiere un origen litológico distinto asociado preferentemente con la disolución de calizas y dolomías, respectivamente. En este proceso de mineralización, la acidificación del subsuelo por parte del CO<sub>2</sub> determina el grado de disolución de las calizas que conforman la

formación carbonatada. En la gráfica se observa, además, que las variables Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que en términos generales son determinantes de la hidroquímica del agua, presentan una correlación directa con la pCO<sub>2</sub> e inversa con el pH, sustentando la vinculación de ambos parámetros con los procesos de disolución natural.

Los manantiales de la zona de estudio guardan cierta afinidad con la categoría de tipo difuso, en donde la ocurrencia de cambios en la mineralización del agua se atribuye a la evolución temporal de su carácter agresivo. Esta condición se evidencia durante el verano, por el incremento de la precipitación pluvial y, por ende, la expansión de la cobertura vegetal, al acelerarse el nivel de actividad biológica en la zona vadosa, que es donde la intensidad de la descomposición bacteriana de la materia orgánica es mayor.

La composición iónica del agua en los manantiales evoluciona espacialmente durante el tránsito y descenso del agua a través de las escorrentías superficiales, canalizaciones y entubamiento de las surgencias (M1, M2, M3 y M4) en dirección a la unidad acuícola (ES), a la salida (SS) y en el río adyacente (RA) (figura 4b), debido fundamentalmente a la pérdida en la  $p\text{CO}_2$  que a causa de la aireación y la turbulencia del agua tiende a equilibrarse con la presión atmosférica. En tal sentido, las puntuaciones factoriales obtenidas del análisis multivariado aportan información visual conveniente acerca de la evolución hidroquímica espacial en este sistema kárstico. En la gráfica 4b, los sitios de muestreo se concentran en dos grupos que hacen una distinción del nivel de mineralización del agua: a la derecha, el correspondiente a los manantiales y a la izquierda el de las aguas sujetas a condiciones atmosféricas. En el primer grupo predominan condiciones de mayor mineralización, definidas por un pH bajo; en cambio, a la izquierda se agrupan las aguas menos mineralizadas, que han experimentado procesos que incrementan la alcalinidad y pérdida de  $p\text{CO}_2$ .

En las diferentes campañas de muestreo se infiere un proceso de dedolomitización (figura 5), que modifica de forma selectiva las concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  a lo largo de las líneas de flujo. Este cambio se encuentra fundamentado en la subsaturación de dolomita en el medio acuoso, que contribuye a una disolución adicional de ésta, con lo que se obtiene un ligero incremento en la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  en el agua. En términos generales, este proceso está

restringido por el equilibrio iónico y el pH del agua, quedando evidenciado por el incremento de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y la disminución significativa de  $\text{HCO}_3^-$ . La relación existente entre la alcalinidad y el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (figura 5) puede explicar la ocurrencia del proceso de dedolomitización, en el que se aprecia una ligera caída de la alcalinidad para el periodo de estiaje; mientras que para la temporada lluviosa, esta tendencia parece ser inversa, pues el incremento de la alcalinidad podría ser un indicador de que se está llevando a cabo una disolución adicional de calcita y/o dolomita. Esta evolución puede atribuirse a un enriquecimiento temporal en el contenido de  $\text{CO}_2$  (Cardenal, Benavente, San Julián-Cruz, 1994).

El proceso de dedolomitización ocurrido al interior de un acuífero kárstico ha sido ampliamente descrito por Plummer, Busby, Lee y Hanshaw (1990), y Sacks, Herman y Kauffman (1995), quienes han señalado que la presencia de soluciones ricas en  $\text{CaSO}_4$  atribuidas a la disolución de minerales evaporíticos (López-Chicano, Bouamama, Vallejos, & Pulido-Bosch, 2001), favorece la disolución incongruente de dolomita aunada a la precipitación de calcita. Esta evolución hidroquímica tiene mayor intensidad durante la recarga del acuífero, es decir, hacia la estación cálido-lluviosa.

La figura 6 presenta la evolución, desde el punto de vista temporal, de los indicadores que definen la mineralización del agua en la zona de estudio. En estas gráficas se destaca, por una parte, la relación cercana entre el contenido de sulfatos respecto a los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (figuras 6a y 6b), misma que ha sido identificada en el análisis factorial de la figura 4a. La relación entre sulfatos y cloruros es indicador de una mayor disolución mineral hacia la temporada lluviosa (figura 6c), sin embargo, la distancia existente entre ambos indicadores en el ACP (figura 4a) sugiere un origen que no se limita solamente al sustrato evaporítico (yeso y anhidrita), por lo que puede atribuirse también a la presencia de halita. Asimismo, se presenta la relación inversa entre el contenido de  $\text{SO}_4^{2-}$  disueltos y el

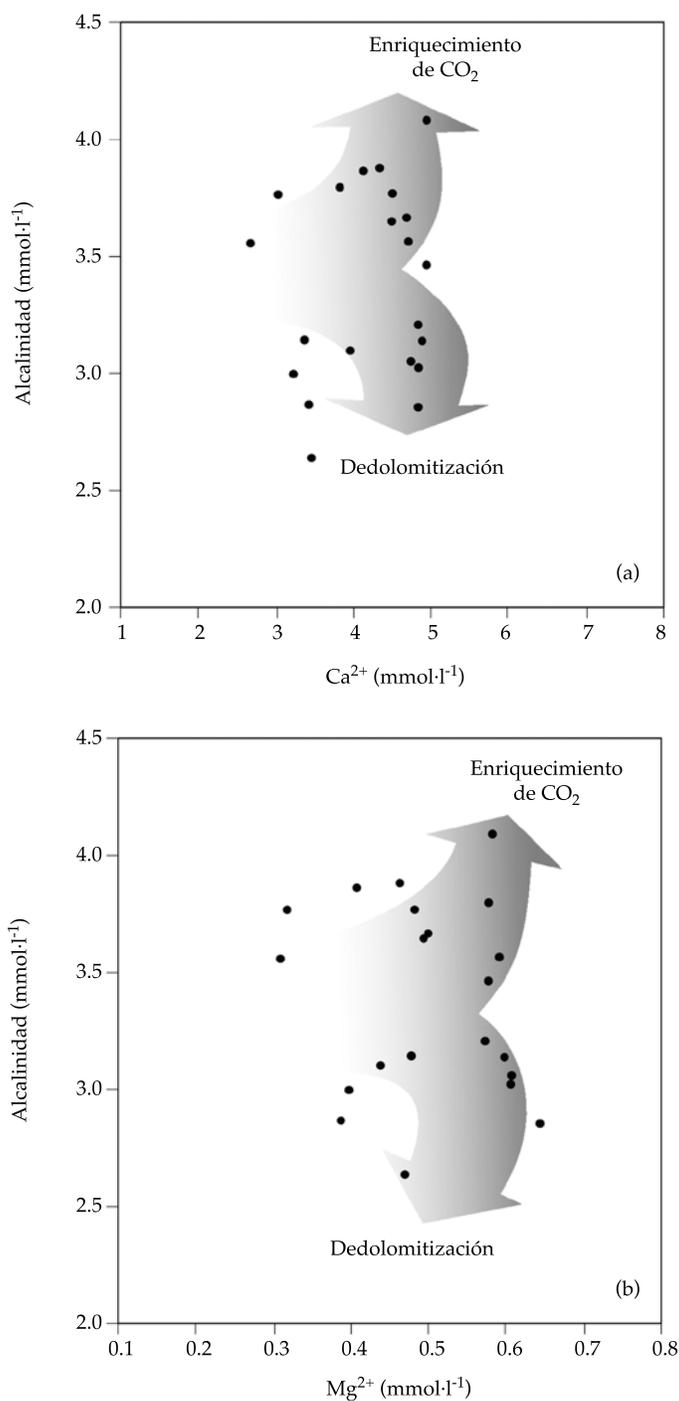


Figura 5. Relación temporal entre la alcalinidad y el contenido de (a) Ca<sup>2+</sup> y (b) Mg<sup>2+</sup> en la zona de estudio. Las tendencias indican un mayor enriquecimiento del CO<sub>2</sub> disuelto en la temporada lluviosa. Un decremento de la alcalinidad, aunada a una mayor concentración de los iones de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, está asociado con procesos de dedolomitización.

pH (figura 6d). Este enfoque gráfico sustenta la disolución mineral originada en la recarga hídrica, la cual se encuentra cercana a la saturación

respecto a los minerales carbonatados, como es el caso de la calcita y la dolomita. En este proceso, la disolución adicional de anhidrita, aunada

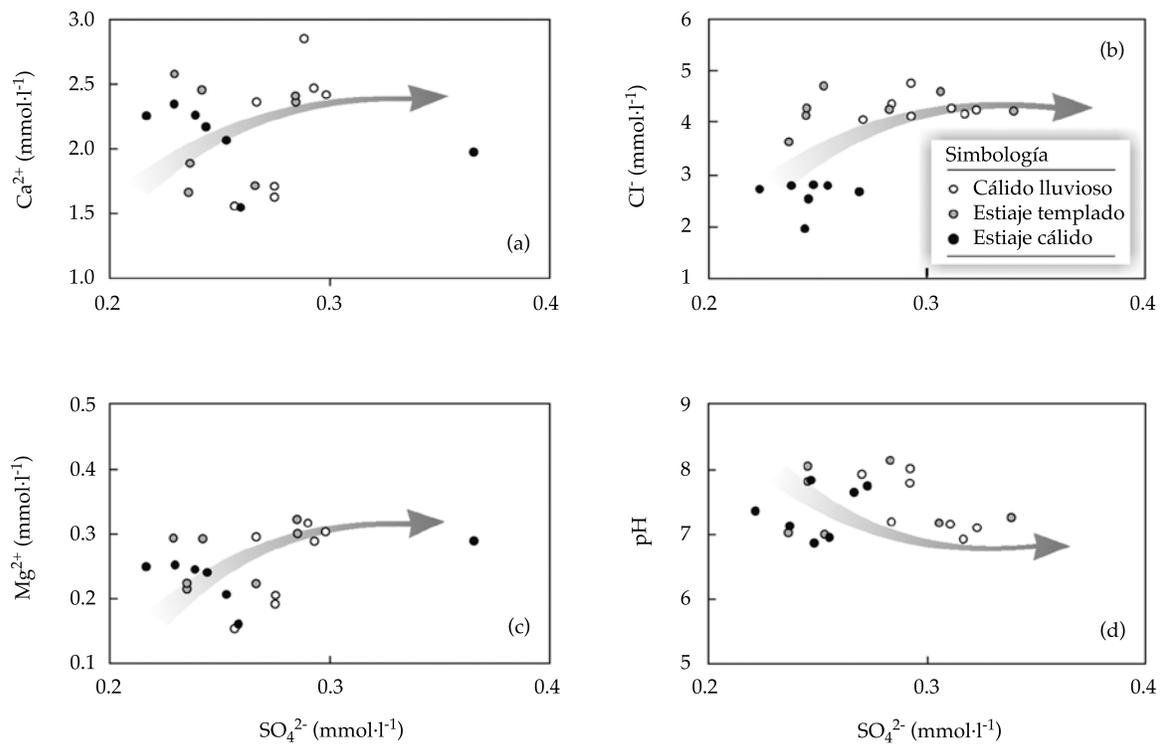


Figura 6. Relación de las concentraciones de sulfatos respecto a cuatro parámetros hidroquímicos: (a)  $\text{Ca}^{2+}$ , (b)  $\text{Cl}^-$ , (c)  $\text{Mg}^{2+}$  y (d) pH, para los diferentes muestreos realizados en la zona de estudio. Los grupos de puntos corresponden a los diferentes periodos sin hacer distinción individual de cada sitio.

al incremento de las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en el agua de las surgencias es indicadora de la ocurrencia de procesos de precipitación, en los que la liberación del ion  $\text{H}^+$  del  $\text{HCO}_3^-$ , por efecto de la incorporación del ion  $\text{CO}_3^{2-}$  de los minerales carbonatados da como resultado un incremento del  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en solución, al cual puede adjudicarse la disminución del pH.

#### *Evolución hidroquímica espacio-temporal*

En términos generales, la caracterización espacio-temporal del agua de las surgencias guarda cierta similitud en su composición debido a que se origina en una formación kárstica; sin embargo, para el resto de los puntos de muestreo, estas características van experimentando cambios significativos propiciados por las variaciones fisiográficas del área de estudio. Una representación de este proceso, que permite una

interpretación particular de las interacciones más relevantes, se ha logrado con la selección de cuatro parámetros de control que describen la evolución química del agua durante su descenso: la presión parcial de bióxido de carbono ( $p\text{CO}_2$ ), el índice de saturación respecto a la calcita ( $\text{IS}_c$ ), la dureza total (DT) y el pH.

#### *Presión parcial de bióxido de carbono ( $p\text{CO}_2$ )*

La evolución química del agua radica principalmente en la desgasificación del alto contenido de  $\text{CO}_2$  disuelto en el agua subterránea que, al emerger de las partes profundas del acuífero a la superficie, se encuentra regida por la presión atmosférica (Jacobson & Usdowsky, 1975; Herman & Lorah, 1987; Liu & Dreybrodt, 1997; Zhang Zhang, Zhu, & Cheng, 2001). Este proceso es favorecido por la turbulencia y los saltos que experimenta el agua durante su recorrido a

través del perfil del terreno, ya que aceleran el equilibrio de este componente gaseoso con el ambiente atmosférico (Herman & Lorah, 1987) debido a los efectos físicos de aireación, propulsión del flujo y la turbulencia. En el manantial principal y los manantiales secundarios, la  $p\text{CO}_2$  se situó entre  $10^{-1.5}$  hasta  $10^{-2.0}$  atm, lo cual representa un valor ~100 veces superiores al atmosférico de  $10^{-3.5}$  atm (Deutsch, 1997), siendo esta proporción congruente con la reportado por Ford y Williams (1989), para regiones carbonatadas de características similares.

La figura 7a esquematiza la evolución de la  $p\text{CO}_2$  en relación con su ubicación física en el perfil del terreno. Se aprecia que la  $p\text{CO}_2$  de las surgencias (M1 a M4) difiere respecto a la  $p\text{CO}_2$  de las captaciones en las partes más bajas (ES y SS), por la pérdida gradual del gas carbónico liberado a la atmósfera conforme el agua se expone a las condiciones superficiales, con una tendencia a alcanzar espacial y temporalmente un estado de equilibrio. Los valores de la  $p\text{CO}_2$  medidos en el campo, contrastados con los valores calculados por el programa *PHREEQC*, muestran una relación razonable, excepto por el valor correspondiente a la época cálido-lluviosa del sitio RA, que muestra una dispersión con respecto al conjunto del resto de los datos. Esta diferencia refleja un error asociado con la determinación medida en el campo, tal vez debido al error humano por el mal uso del equipo, así como al hecho de que el sitio RA recibe descargas con contaminación antropogénica.

El manantial M1, de gran caudal y dimensiones, presenta una alta  $p\text{CO}_2$ , en especial durante la temporada lluviosa, permaneciendo prácticamente estable en este periodo. Tal condición se atribuye a una mayor disolución del  $\text{CO}_2$  del subsuelo por efecto de las temperaturas elevadas en el verano, que incrementan la actividad de los microorganismos y amplían la producción de esta fase gaseosa (Kehew, 2001). Las variaciones menores en la  $p\text{CO}_2$  en los manantiales se deben a las características físicas heterogéneas de estos puntos, cuyas características ya se explicaron en el apartado de integración del área de estudio. En todos los muestreos, los

manantiales M1 y M3 presentan una mayor estabilidad temporal en la  $p\text{CO}_2$  respecto a los manantiales M2 y M4, que combinan el aporte de las escorrentías superficiales, mientras que el río adyacente (RA) constituye una excepción, ya que su curso mezcla escurrimientos pluviales de toda la zona.

La disminución promedio de la  $p\text{CO}_2$  entre el punto M4 ( $10^{-1.65}$ ) y la ES ( $10^{-2.44}$ ) es consecuencia del flujo turbulento durante el entubamiento de las surgencias (M2, M3 y M4) que abastecen a la unidad acuícola y al efecto de cascada en la entrada, donde existe un salto aproximado de 1.5 m. Sin embargo, esta pérdida gaseosa es mayor en el descenso del agua a través de la estanquería interconectada en serie, al recorrer un trayecto aproximado de 400 m, con una pendiente de 3.25% entre la entrada del agua que abastece a la unidad (ES) y la salida del último estanque (SS). En este recorrido, los saltos, el recorrido superficial de las escorrentías y el efecto Venturi, ocurrido al interior del control hidráulico de desagüe entre cada estanque, aceleran la pérdida de esta fase gaseosa.

En promedio, la  $p\text{CO}_2$  para el estiaje se reduce de  $10^{-2.54}$  a la entrada del sistema (ES) a  $10^{-2.82}$  en la salida (SS), mientras que para la temporada lluviosa va de  $10^{-2.3}$  a  $10^{-2.5}$ , respectivamente. La evolución del agua entre los puntos M2 y M4 ocurre con los saltos que favorecen el intercambio gaseoso con el aire atmosférico (Kobus, 1991), mientras que el cambio súbito en las condiciones del flujo durante la conducción de las captaciones para la unidad acuícola, es decir, entre los puntos M4 y ES, modifican de modo abrupto la  $p\text{CO}_2$ , ya que involucra la succión de aire al interior de la tubería, el incremento de la velocidad y presión del flujo, así como un fuerte burbujeo que da lugar a una aireación forzada (Chanson, 1995; Chanson & Toombes, 2003).

En síntesis, los efectos de mayor contundencia para la evolución hidroquímica del agua en función de la desgasificación del  $\text{CO}_2$  son el incremento de la interfase aire-agua en los saltos y las pequeñas corrientes, así como el incremento en la velocidad y la turbulencia del flujo al interior de los conductos. La vinculación de estos efectos con los procesos naturales de

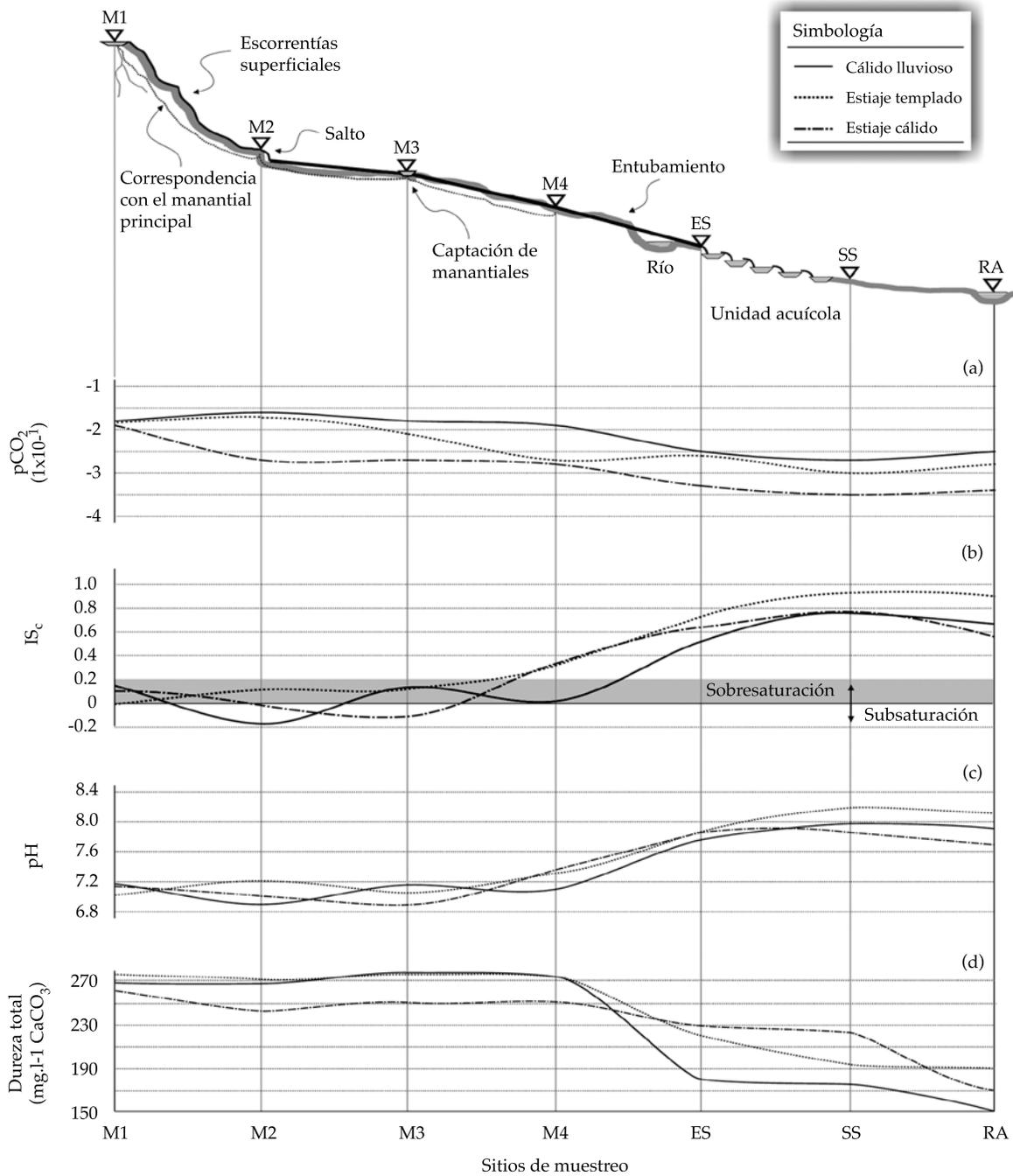


Figura 7. Evolución espacio-temporal de los indicadores: (a)  $pCO_2$ , (b)  $IS_c$ , (c) pH y (d) dureza total durante el descenso del caudal en la zona de estudio. El perfil del terreno (sin escala) indica los sitios de muestreo: el manantial principal (M1), manantiales secundarios (M2, M3 y M4), el ingreso al sistema acuícola (ES), el efluente de la unidad (SS) y el río adyacente (RA). La ubicación de los sitios en el plano horizontal se encuentra en la figura 2.

ablandamiento, que dan origen a la deposición de toba o travertinos al pie de las cascadas, ha sido identificada por Chen, Zhang, Wang, Xiao,

y Huang (2004), para explicar en términos cuantitativos la evolución hidroquímica del agua de un sistema kárstico.

### Índice de saturación respecto a la calcita ( $IS_c$ )

El proceso de desgasificación del  $CO_2$  conlleva a la sobresaturación del agua respecto a la calcita ( $IS_c$ ), debido a que el equilibrio de la disolución de esta fase mineral depende del  $CO_{2(g)}$  (Zhang *et al.*, 2000). En este estudio, la relación entre los valores del  $IS_c$  determinados en el campo y los calculados por el programa *PHREEQC* reflejan una buena correspondencia entre ambos métodos, lo cual da lugar a un valor del coeficiente de determinación de 0.99 (gráfica no incluida). En este caso se puede afirmar, a pesar de los posibles errores que por lo general se presentan en las determinaciones de campo, que los valores calculados del  $IS_c$  son representativos de los procesos geoquímicos y del ablandamiento natural para estimar los factores que controlan la dureza del agua en la zona de estudio.

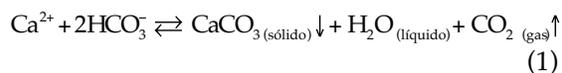
En la figura 7b se presenta la evolución de este indicador para los distintos sitios de muestreo en el perfil de la zona de estudio. Cabe mencionar que aunque teóricamente el equilibrio de este índice está dado por un  $IS_c = 0$ , en la presente investigación se estableció un rango para el equilibrio de  $\pm 0.2$ , de tal manera que los valores superiores a 0.2 indican una sobresaturación y los valores inferiores a -0.2, una subsaturación en relación con dicha fase mineral. El rango de este índice considera las restricciones que otros autores han tomado para ampliar el punto de equilibrio, el cual se puede extender de  $IS_c \pm 0.1$  (Langmuir, 1971; López-Chicano *et al.*, 2001) hasta  $IS_c \pm 0.5$  (Herrera, 2001), con la finalidad de compensar ciertos errores en los procesos de muestreo y en las determinaciones analíticas para la obtención del balance iónico, flexibilizando el ajuste y la interpretación de los resultados.

En la figura 7b se puede observar una correlación inversa entre el proceso de desgasificación del  $CO_2$  y el  $IS_c$ . Los valores de  $IS_c$  para los manantiales (M1, M2, M3 y M4) se encuentran dentro de la zona de equilibrio en los diferentes muestreos, con un promedio de  $IS_c = 0.013$ . Esta condición de equilibrio se rompe con el descenso y escurrentía superficial del agua a través del entubamiento de las diferentes surgencias en

dirección a la entrada del sistema acuícola (ES), alcanzando un  $IS_c = 0.62$ , es decir, dentro del rango de sobresaturación respecto a esta fase mineral atribuido a la pérdida de  $CO_{2(g)}$ . Por último, el desnivel de 13 m, que incluye la serie de estanques y las estructuras de interconexión, eleva en promedio este índice hasta  $IS_c = 0.82$ . En el río adyacente (RA), las condiciones son similares, con un  $IS_c = 0.70$ , para una  $pCO_2$  entre  $10^{-2.5}$  a  $10^{-3.4}$ . Por lo tanto, tomando en cuenta el índice de saturación, aproximadamente 60% de las muestras está en condición de sobresaturación respecto a la calcita (cuadro 1), la mayor parte de los casos como una consecuencia por la pérdida de  $CO_2$  del agua subterránea que descarga en los manantiales.

### Evolución natural del pH

Las variaciones del pH denotan la interacción del conjunto de indicadores que han sido considerados para describir la evolución hidroquímica. En la reacción de equilibrio (ecuación (1)) para la disolución de la calcita, la desgasificación del  $CO_2$  desempeña una función clave, ya que incrementa el pH y el  $IS_c$ , con lo que sobreviene la precipitación del  $CaCO_3$  disuelto, es decir, el ablandamiento natural de la dureza del agua. De acuerdo con Chao y Westerhoff (2002), este proceso primario de ablandamiento es mayor cuando se trata de aguas sobresaturadas de una fase gaseosa, en este caso del  $CO_2$ , típica de las aguas de origen kárstico.



En la figura 7c se puede apreciar que la neutralidad del pH para los manantiales (M1 a M4) (pH 6.9-7.2) evoluciona hacia la entrada del sistema (ES) a 7.1-7.4 debido al entubamiento de las surgencias. Posteriormente, la aireación y turbulencia del agua a través de la estanquería favorece el equilibrio de  $pCO_2$ , situando al pH entre 7.8-8.2 hacia la salida del sistema (SS). Valores similares de pH han sido observados durante la evolución geoquímica en corrientes

Cuadro 1. Composición fisicoquímica del agua de la región de estudio, resumen de parámetros obtenidos para tres periodos de muestreo. La ubicación física de cada sitio de muestreo se presenta en la figura 2.

Sitio de muestreo	M	T		log pCO <sub>2</sub>	C	pH	IS <sub>c</sub>	DT	mg l <sup>-1</sup>							
		°C	atm.						μS cm <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Manantial M1	1	25.6	-1.7	651	7.2	0.1596	273	94.5	7.2	47.1	5.4	217.6	0.36	154.4	2.0	27.3
	2	25.9	-1.7	676	7.0	-0.0373	254	99.0	7.1	92.4	10.2	211.8	0.25	168.0	1.9	24.3
	3	25.8	-1.8	664	7.1	0.0981	253	94.0	6.1	55.2	5.6	223.7	0.32	97.3	1.3	22.8
Manantial M2	1	24.5	-1.6	646	6.9	-0.1807	260	96.9	7.0	54.3	6.1	195.8	0.17	148.0	2.0	30.4
	2	24.0	-1.9	685	7.2	0.0744	242	94.9	7.4	58.0	6.2	186.7	0.33	165.0	2.3	29.4
	3	23.5	-1.6	694	7.0	-0.0305	224	86.9	5.8	77.7	6.3	236.7	0.27	97.1	0.6	24.5
Manantial M3	1	25.6	-1.5	679	7.2	0.0804	172	98.0	7.7	67.9	4.5	191.7	0.30	152.0	1.1	29.9
	2	23.2	-2.0	670	7.1	0.0945	241	99.1	7.1	80.3	7.7	249.7	0.31	130.0	1.7	22.8
	3	23.7	-1.9	665	6.9	-0.1476	227	90.2	5.9	68.9	4.5	229.8	0.20	96.2	0.5	23.9
Manantial M4	1	25.2	-1.6	680	7.1	-0.1563	170	96.9	7.4	56.0	6.9	184.7	0.26	150.0	1.2	31.0
	2	25.0	-1.6	644	7.3	0.1049	215	97.0	7.9	58.0	4.5	174.6	0.39	152.0	0.5	32.5
	3	24.5	-1.8	678	7.4	0.4109	233	90.1	6.0	68.1	5.1	222.4	0.56	94.9	0.9	21.2
Entrada al sistema (ES)	1	27.6	-2.3	683	7.8	0.5069	175	58.8	4.4	58.8	6.3	174.8	1.15	145.8	1.9	28.2
	2	22.1	-2.6	680	7.9	0.7141	220	82.9	5.5	82.9	7.3	189.4	1.54	149.0	1.5	23.5
	3	27.6	-2.5	781	7.7	0.6366	227	78.2	5.2	78.2	5.5	235.8	1.21	91.8	1.4	25.7
Salida del sistema (SS)	1	33.4	-2.5	716	8.0	0.7517	180	60.9	5.0	60.9	5.9	183.0	2.01	168.0	2.9	28.1
	2	22.5	-3.0	741	8.2	0.9211	195	66.5	5.1	66.5	8.2	161.1	2.80	153.0	2.5	27.2
	3	29.0	-2.7	793	7.9	0.7771	223	80.0	7.3	80.0	8.1	231.6	1.88	124.0	2.2	39.1
Río adyacente (RA)	1	32.1	-3.4	701	7.9	0.6604	150	50.3	3.6	50.3	7.2	217.0	1.93	143.0	3.3	26.0
	2	23.6	-2.8	695	8.1	0.8934	190	63.3	5.0	63.3	9.5	192.2	2.72	150.0	3.0	23.6
	3	24.8	-2.5	731	7.7	0.5556	167	56.0	4.1	56.0	5.4	229.7	1.29	71.3	2.9	26.3

Mi: muestreo. 1: cálido-lluvioso, 2: estiaje-templado y 3: estiaje-cálido. C: conductividad eléctrica. T: temperatura del agua. DT: dureza total.

kársticas sobresaturadas respecto al  $IS_C$ . Wicks y Engeln (1997) encontraron valores de pH entre 8.26 a 8.34 en corrientes superficiales proveniente de acuíferos kársticos; Chen *et al.* (2004) observaron que el pH en las corrientes sobresaturadas respecto a la  $IS_C$  puede incrementarse hasta 8.1; Herman y Lorah (1987) reportaron valores de pH de 8.17 a 8.43 en estudios de precipitación de la calcita debidos a la desgasificación del  $CO_2$ .

### *Dureza total y ablandamiento natural*

En el agua de los manantiales (M1, M2, M3 y M4) se registraron las mayores concentraciones de dureza, dado que en estos puntos, ubicados en la parte más alta del perfil del terreno, el agua no ha experimentado cambios físicos significativos que modifiquen su condición de equilibrio químico, como es el caso de la aireación o la turbulencia. Como un medio alternativo de validación, los valores de la dureza total determinados en el campo se contrastaron con la dureza total calculada a partir de la concentración de cationes divalentes disueltos ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ). Así, esta verificación permitió identificar que existen errores localmente en las determinaciones en el campo de la dureza total en el primer y segundo muestreo (M3 y M4), probablemente debido al empleo incorrecto de la técnica HACH o a la interferencia de material coloidal presente en la muestra. No obstante, en este análisis se ha considerado el total de las determinaciones para fines de comparación y análisis de la evolución de la dureza total en los distintos sitios de muestreo.

De acuerdo con los resultados, este parámetro presenta algunas fluctuaciones que pueden atribuirse a la recarga del acuífero, pudiendo establecerse una secuencia en orden descendente como sigue: cálido lluvioso > estiaje-templado > estiaje-cálido. La dureza total es alta en los manantiales M1 a M4; se encuentra entre los 241 y 277  $mg \cdot l^{-1}$ . En términos generales, la dureza del agua de los manantiales presenta variaciones de menor importancia, dadas las características físicas heterogéneas de estos sitios, como los saltos y la combinación de las surgencias con las esorrentías superficiales (figura 7).

El ablandamiento natural se evidencia a partir de la ES, que es el punto donde convergen las diferentes captaciones hacia la unidad acuícola. En este sentido, la concentración promedio de dureza total de  $\sim 265 \text{ mg} \cdot l^{-1}$  para los manantiales (M1 a M4) se modifica en el punto de entrada a la unidad acuícola (ES) a  $\sim 209 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ ; posteriormente, hacia la salida del sistema (SS) presenta el mayor cambio con  $\sim 197 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ . La comparación entre estas concentraciones permite estimar que el ablandamiento natural hacia la entrada del sistema (ES) es de 21% y hacia la salida (SS) de 5%, dando como resultado un ablandamiento natural global, por efecto de la aireación y la turbulencia que desgasifican el  $CO_{2(g)}$  de un 26%. El río adyacente (RA) se presenta sólo como referencia, ya que su curso recibe vertidos residuales intermitentes de origen doméstico y de la ganadería de pequeña escala, mezclados con aportes parciales de los manantiales.

La obtención de un coeficiente de variación bajo ( $C_v = 4.4\%$ ) en la dureza del agua de los manantiales podría indicar, de acuerdo con Ternan (1972), que el sistema acuífero recibe una recarga importante proveniente de fuentes difusas ( $C_v \sim 10\%$ ), pues una obtención de valores altos, de entre 15 y 20%, se atribuye a una rápida circulación del agua subterránea a través de conductos abiertos, implicando un corto tiempo de contacto con el material rocoso. Asimismo, puede inferirse una recarga en el acuífero a través de las fracturas de la formación carbonatada en función de su diversidad estructural y estratigráfica (Atkinson, 1977). Esta característica explica la marcada fluctuación temporal de la  $pCO_2$  del agua subterránea, que modifica las concentraciones de dureza del agua a lo largo del sistema de flujo, siendo amortiguadas por los procesos de mezcla en el sistema acuífero antes de que el agua emerja a través de los manantiales. De acuerdo con Schuster y White (1971, 1972), las variaciones estacionales en las concentraciones de dureza total pueden utilizarse para clasificar si los manantiales corresponden a sistemas difusos o de conductos. De esta manera, la obtención del  $C_v$  del agua de los manantiales sugiere un flujo

difuso que ha transitado a través de zonas de recarga dispersas.

## Conclusiones

Las características hidrogeológicas de los sitios kársticos influyen en la composición de las aguas subterráneas, aunque no determinan exclusivamente su composición. Entre otros factores se tiene el grado de karstificación del acuífero, que puede controlar la calidad del agua subterránea, y las características hidrodinámicas, que repercuten en el comportamiento hidrogeoquímico de los manantiales que drenan en estas formaciones. En el mismo sentido, las características fisiográficas propician una serie de efectos físicos determinantes de la evolución hidroquímica de las escorrentías superficiales. En esta investigación se han conjuntado estos factores para analizar los procesos químicos y el ablandamiento natural, que controlan la dureza del agua en sitios kársticos.

La utilidad de los diferentes procedimientos analíticos empleados en la caracterización, en el que se han asociado la identificación de los procesos hidrogeoquímicos y la evolución espacio-temporal de los indicadores fisicoquímicos del agua, además de un análisis estadístico simple y multivariado, han permitido identificar la ocurrencia y magnitud de los procesos naturales de ablandamiento. La composición química del agua en las líneas de flujo subterráneo, asociadas con los diferentes periodos hidrometeorológicos, evoluciona, desde el punto de vista temporal, del tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ , en el estiaje, al tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na-Cl}$  en la estación cálido-lluviosa. En estos periodos se han identificado procesos de dedolomitización por una disolución incongruente de dolomita, atribuidos a la interacción agua-roca en formaciones geológicas donde existe la presencia de minerales evaporíticos.

Los indicadores fisicoquímicos,  $\text{pCO}_2$ ,  $\text{IS}_c$ ,  $\text{pH}$  y dureza total, constituyen parámetros valiosos para la descripción y cuantificación de la evolución química del agua, dando lugar al estudio de las variaciones espacio-temporales

por influencia de la fisiografía de la zona de estudio. Estas variaciones explican los cambios hidroquímicos por efecto del sistema de flujo subterráneo y las caídas de agua en los diferentes puntos de la zona de estudio. Los efectos hidrológicos más importantes que propiciaron la ruptura del equilibrio químico que da lugar a la precipitación de la calcita disuelta fueron el incremento de la interfase aire-agua y la turbulencia, ocurridos en las escorrentías, saltos y entubamiento de las captaciones. Con estas reacciones, el proceso natural de ablandamiento redujo un 21% de la dureza total hasta la entrada del sistema acuícola y un 5% adicional a la salida, dando como resultado un ablandamiento global en el sistema de un 26%.

El estudio de los sistemas kársticos, así como la identificación de los procesos de ablandamiento natural, resulta fundamental para definir, en primera instancia, la calidad del agua de estas fuentes y, en segundo lugar, para realizar un planteamiento eficaz con mecanismos de ablandamiento no convencionales; sin embargo, los procesos de aireación y turbulencia, dirigidos a incrementar la interfase aire-agua, no han sido formalmente aplicados como mecanismos de ablandamiento. En ese sentido, una propuesta metodológica sustentada en tales principios, representaría claras ventajas respecto al empleo de los métodos tradicionalmente utilizados, los cuales, por su complejidad operativa y costo económico, resultan inaccesibles para las economías de desarrollo limitado. Así, será relevante que las investigaciones futuras se enfoquen en la predicción de las tasas de reacción del ablandamiento natural, sustentadas en el incremento de la interfase aire-agua que desgasifica al  $\text{CO}_2$ , siendo este proceso promotor de la evolución de la química del agua en el medio natural.

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt, B330.523), al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (Comecyt) y a la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), por la distinción en el otorgamiento de las becas y el apoyo

financiero para el desarrollo de la presente investigación. Asimismo, al personal del laboratorio del CIRA por el soporte y colaboración en los análisis. Además reconocemos los valiosos comentarios y sugerencias del revisor anónimo, que mejoraron sustancialmente el contenido del artículo.

## Referencias

- Andreo, B., Carrasco-Cantos, F., Bakalowicz, M., Mudry, J., & Vadillo, I. (2002). Use of Hydrodynamic and Hydrochemistry to Characterize Carbonate Aquifers. Case Study of the Blanca-Mijas Unit (Málaga, southern Spain). *Environ. Geol.*, 43, 108-119.
- Atkinson, T. C. (1977). Carbon Dioxide in the Atmosphere of the Unsaturated Zone: An Important Control of Groundwater Hardness in Limestone. *J. Hydrol.*, 35, 111-123.
- Batchelor, B., Lasala, M. B., Mcdevitt, M., & Peacock, E. (1991). Technical and Economic Feasibility of Ultra-High Lime Treatment of Recycled Cooling Water. *J. Water Pollution Control Federation*, 63, 982-990.
- Baena, C. L., Andreo, B., Mudry, J., & Carrasco-Cantos, F. (2007). Groundwater Temperature and Electrical Conductivity as Tools to Characterize Flow Patterns in Carbonate Aquifers: The Sierra de Las Nieves Karst Aquifer, Southern Spain. *Hydrogeol. J.*, 17, 843-853.
- Bibiano, L., Gárfias J., & Llanos, H. (2006). Sistemas de ablandamiento del agua y su influencia en la respuesta fisiológica del langostino *Macrobrachium rosenbergii*. *Estudios del Museo de Ciencias Naturales de Álava*, 20, 5-18.
- Bibiano, L. (2009). Inducción del ablandamiento en aguas carbonatadas mediante procesos fisicoquímicos de desgasificación del CO<sub>2</sub> y mecanismos de sorción. Tesis de doctorado. Toluca, México: Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México.
- Blanco, C. M. (1984). *La trucha. Cría industrial* (238 pp.). Madrid: Editorial Mundiprensa.
- Boyd, C. E. (1974). *Lime Requirements of Alabama Fish Ponds* (459 pp.). Alabama: Auburn University Agricultural Experiment Station Bulletin.
- Cardenal, J., Benavente, J., & Sanjulián-Cruz, J. J. (1994). Chemical Evolution of Groundwater in Triassic Gypsum-Bearing Carbonated Aquifers (Las Alpujarras, Southern Spain). *J. Hydrol.*, 161, 3-30.
- Chanson, H., & Toombes, L. (2003). Strong interactions between Free-Surface Aeration and Turbulence in an Open Channel Flow. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 27, 525-535.
- Chanson, H. (1995). Air-water Gas Transfer at Hydraulic Jump with Partially Developed Inflow. *Water Research*, 29, 2247-2254.
- Chao, P. F., & Westerhoff, P. (2002). Assessment and Optimization of Chemical and Physicochemical Softening Processes. *Journal AWWA*, 94, 109-119.
- Chen, J., Zhang, D. D., Wang, S., Xiao, T., & Huang, R. (2004). Factors Controlling Tufa Deposition in Natural Waters at Waterfall Sites. *Sedimentary Geology*, 166, 353-366.
- Conagua (2008). *Estadísticas del agua en México* (228 pp.). México, DF: Comisión Nacional del Agua.
- Demant, A. (1981). L'axe Néo-Volcanique Trans-Mexican. Etude Volcanologique et Pétrographique. Signification Géodynamique. Thèse de Doctorat. Aubière, France: Univ. Clermont-Ferrand II.
- Deutsch, W. J. (1997). *Groundwater Geochemistry: Fundamental and Applications to Contamination* (221 pp.). Boca Raton: Lewis Publishers.
- Faust, S. D., & Aly, O. M. (1999). *Chemistry of Water Treatment* (581 pp.). (2nd Ed.). Boca Raton: Lewis Publishers.
- Ferrari, L. (2000). Avances en el conocimiento de la Faja Volcánica Transmexicana durante la última década. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 53, 84-92.
- Ford, D. C., & Williams, P. W. (1989). *Karst Geomorphology and Hydrology* (601 pp.). London: Academic Division of Unwin Hyman Ltd.
- Fournier, M., Massei, N., Bakalowicz, M., Dussart-Baptista, L., Rodet, J., & Dupont, P. P. (2007). Using Turbidity Dynamics and Geochemical Variability as a Tool for Understanding the Behavior and Vulnerability of a Karst Aquifer. *Hydrogeol. J.*, 15, 689-704.
- Gárfias, J., & Llanos, H. (2001). A model of Cells as Practical Approach to Simulate Spring Flow in the Itxina Karstic Aquifer, Basque Country, Spain. *Ground Water*, 39(3), 339-347.
- Güler, C., Thyne, G. D., Mccray, J. E., & Turner, A. K. (2002). Evaluation of Graphical and Multivariate Statistical Methods for Classification of Water Chemistry Data. *Hydrogeol. J.*, 10, 455-474.
- Hair, J. F., Anderson, R. E., & Tatham, R. L., & Black, W. C. (1998). *Multivariate Data Analysis* (750 pp.). (5th Ed.). New Jersey: Prentice Hall.
- Hem, J. D. (1992). Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. *US Geological Survey. Water-Supply*, 2254, 263.
- Herman, J. S., & Lorah, M. M. (1987). CO<sub>2</sub> Outgassing and Calcite Precipitation in Falling Spring Creek, Virginia, USA. *Chemical Geology*, 62, 251-262.
- Herrera, L. C. (2001). *Caracterización hidrogeoquímica del Macizo de Betancuria, Fuerteventura, Archipiélago de Canarias*. Tesis de doctorado. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Hounslow, A. W. (1995). *Water Quality Data: Analysis and Interpretation* (397 pp.). Boca Raton: Lewis Publishers.
- Ifomegem (2007). *Carta geológica del Estado de México*. Toluca, México: Instituto de Fomento Minero y Estudios Geológicos del Estado de México-Gobierno del Estado de México.

- INEGI (1994). *Carta acuícola del Estado de México*. Toluca, México: Gobierno del Estado de México. Secretaría de Pesca. Universidad Autónoma del Estado de México.
- INEGI (2011). *Anuario de estadísticas por entidad federativa* (596 pp.). Aguascalientes, México: Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
- Jacobson, R. L., & Usdowski, E. (1975). Geochemical Controls on a Calcite Precipitating Spring. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 51, 65-74.
- Karimi, H., Raesi, E., & Bakalowicz, M. (2005). Characterizing the Main Karst Aquifers of the Alvand Basin, Northwest of Zagros, Iran, by a Hydrogeochemical Approach. *Hydrogeol. J.*, 13, 787-799.
- Kehew, A. E. (2001). *Applied Chemical Hydrogeology* (368 pp.). New Jersey: Prentice Hall.
- Kobus, H. (1991). Introduction to Air-Water Flow (pp. 1-28.). In I. R. Wood (Ed.). *Air Entrainment in Free-Surface Flows*. Rotterdam: Balkema.
- Langmuir, D. (1971). The Geochemistry of Some Carbonate Groundwaters in Central Pennsylvania. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 1023-1045.
- Larocque, M., Mangin A., Razack, M., & Banton, O. (1998). Contribution of Correlation and Spectral Analyses to the Regional Study of a Large Karst Aquifer (Charente, France). *J. Hydrol.*, 205, 217-231.
- Liu, Z., & Dreybrodt, W. (1997). Dissolution Kinetics of Calcium Carbonate Minerals in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> Solutions in Turbulent Flow: The Role of the Diffusion Boundary Layer and the Slow Reaction H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> = H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14), 2879-2889.
- Llanos, H., & Gárfias, J. (2006). Análisis de series temporales de las descargas de los manantiales de acuíferos kársticos existentes en el País Vasco. *Ingeniería Hidráulica en México*, 21(4), 17-31.
- López-Chicano, M., Bouamama, M., Vallejos, A., & Pulido-Bosch, A. (2001). Factors which Determine the Hydrogeochemical behavior of Karstic Springs. A Case Study from Betic Cordilleras, Spain. *Applied Geochemistry*, 16, 1179-1192.
- López-Ramos, E. (1981). *Geología de México* (446 pp.). Tomo III. Segunda edición. México, DF: publicación particular autorizada.
- Melloul, A., & Collin, M. (1992). The Principal Components Statistical-Method as a Complementary Approach to Geochemical Methods in Water-Quality Factor Identification. Application to the Coastal Plain Aquifer of Israel. *J. Hydrol.*, 140, 49-73.
- Neal, C. (2002). Calcite Saturation in Eastern UK Rivers. *The Science of the Total Environment*, 282-283, 311-326.
- Papathodorou, G., Lambrakis, N., & Panagopoulos, G. (2007). Application of Multivariate Statistical Procedures to the Hydrochemical Study of a Coastal Aquifer: an Example from Crete, Greece. *Hydrol. Process*, 21, 1482-1495.
- Peyraube, N., Lastennet, R., & Denis, A. (2012). Geochemical Evolution of Groundwater in the Unsaturated Zone of a Karstic Massif Using the pCO<sub>2</sub>-SiC Relationship. *J. Hydrol.*, 430-431, 13-24.
- Plummer, L. N., Busby, J. F., Lee, R. W., & Hanshaw, B. B. (1990). Geochemical Modeling of the Madison Aquifer in Parts of Montana, Wyoming, and South Dakota. *Water Resources Research*, 26(9), 1981-2014.
- Sacks, L. A., Herman, J. S., & Kauffman, S. J. (1995). Controls on High Sulphate Concentrations in the Upper Floridian Aquifer in Southwest Florida. *Water Resources Research*, 31, 2541-2551.
- Schuster, E. T., & White, W. B. (1971). Seasonal Fluctuations in the Chemistry of Limestone Springs: A Possible Means for Characterizing Carbonate Aquifers. *J. Hydrol.*, 14, 93-128.
- Schuster, E. T., & White, W. B. (1972). Source Areas and Climatic Effects in Carbonate Groundwaters Determined by Saturation Indices and Carbon Dioxide Pressures. *Water Resour. Res.*, 8, 1067-1073.
- Vázquez-Sánchez, E., Cortés, A., Jaimes-Palomera, R., Fritz, P., & Aravena, R. (1989). Hidrología isotópica de los valles de Cuautla y Yauhtepec, México (Isotopic Hydrology of the Cuautla and Yauhtepec Valleys). *Geofísica Internacional*, 28(2), 245-264.
- Wade, A. J., Neal, C., Smart, R. P., & Edwards, A. C. (2002). Calcite Saturation in the River Dee, NE Scotland. *The Science of the Total Environment*, 282-283, 327-340.
- Wicks, C. M., & Engeln, J. F. (1997). Geochemical Evolution of a Karst Stream in Devils Icebox Cave, Missouri, USA. *Journal of Hydrology*, 198, 30-41.
- Zhang, D., Peart, M., Zhang, Y. J., Zhu, A., & Cheng, X. (2000). Natural Softening Processes by Waterfall Effects in Karst Areas. *Desalination*, 129, 247-259.
- Zhang, D., Zhang Y., Zhu, A., & Cheng, X. (2001). Physical Mechanisms of River Waterfall Tufa (Travertine) Formation. *J. Sedimentary Research*, 71(1), 205-216.

## Dirección institucional de los autores

Dr. Luvina Bibiano

Dr. Jaime Gárfias

Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Ingeniería (CIRA)

Toluca, MÉXICO

Teléfono: +52 (722) 296 5550, extensión 106

Fax: +52 (722) 296 6551

luvinabibiano@gmail.com

*Dr. Hilario Llanos*

Universidad del País Vasco  
Departamento de Geodinámica  
Campus Araba  
Vitoria-Gasteiz  
País Vasco, ESPAÑA  
Teléfono: 945 01 4225, 945 01 4246  
hilariojesus.llanos@ehu.eus