INTRODUCCION A LA GEOQUIMICA, HIDROSFERA

CAPITULO II

Aguas dulces

Como ya hemos dicho, consideramos como aguas dulces aquellas que contienen menos de 1,000 p.p.m. o lo que es lo mismo su residuo es menor de un gramo por litro. En esta categoría se encuentra en primer lugar el agua de lluvia, las de los lagos con salida, las de la mayor parte de los manantiales de aguas freáticas, las de los pozos en el manto freático y de los artesianos no muy profundos y las de la mayor parte de los ríos y ciertamente la de todos los ríos de mayor importancia. Es cierto que algunos de los ríos, que atraviesan regiones desérticas, contienen aguas que pueden clasificarse como salobres, pues contienen mayor cantidad de sales disueltas que las indicadas anteriormente; pero que muy raras veces llegan a la cantidad de 5.5 partes por millar. Creo que por conveniencia y parentesco estas aguas deben tratarse en esta sección.

Es sabido que todas las aguas continentales, a excepción de la pequeñísima cantidad de aguas juveniles, provienen de la precipitación y por tanto la composición de esta agua tendrá influencia sobre todas las otras aguas.

El agua de lluvia es una solución saturada de gas carbónico, pero éste no ha tenido oportunidad de ejercer su acción disolvente sobre los minerales y por lo tanto todo él o por lo menos en su mayor parte se presenta en la forma de carbónico libre y en el residuo no se encuentran carbonatos. Su residuo, salvo por la mayor cantidad de sales nitrogenadas, se parece mucho al agua de mar, y en el residuo calcinado se encuentran sólo sales marinas.

Por el análisis dado anteriormente para las sales de Normandía y reducido a la forma de porciento de valores de reacción, tenemos:

CO_3	0.0	Ca	10.0
SO_4	32.4	Mg	12.5
Cl	67.6	Na	77.5

Por el método de Palmer se tendría: Salinidad primaria 77.5 y salinidad secundaria 22.5 y 0 de alcalinidad que es la Clase IV. Por el método de Blázquez sería: $\left(\begin{array}{c|c} Af & Al \\ & T \end{array}\right)n$ en la que n es el coeficiente de concentración que siempre es pequeño, pues este tipo de agua sólo contiene unas cuantas partes por millón, en el método de Blázquez se expresa en partes por millar y este coeficiente es del orden de 0.01. En el diagrama triangular cae en 45, de manera que es rica en sodio y en cloro con algo de sulfúrico.

El agua de lluvia al caer sobre la superficie de la tierra, inmediatamente comienza a ejercer su acción disolvente; en la superficie del suelo casi siempre hay una pequeña cantidad de carbonato de calcio en cristales finísimos, muchas veces de dimensiones ultramicroscópicas, los que por su pequeño tamaño se disuelven con facilidad en el agua cargada de gas carbónico, de manera que el agua inmediatamente se enriquece en calcio y carbónico combinado, si hay alguna otra sal soluble, por supuesto que también la disuelve, pero estas otras sales por lo general están en cantidades muy pequeñas, lo más común es que haya agujitas de yeso y el agua se enriquece en sulfúrico y calcio. Esta agua corre por la superficie del suelo y va a reunirse en holos de agua los cuales se reunen y forman torrentes y así hasta llegar a formar ríos; *esta agua superficial es la que constituye la mayor parte* del caudal de los ríos cuando están al estado de creciente. Su salinidad es muy poco mayor que la del agua de lluvia y su incremento ha sido principalmente en carbónico y calcio con un ligero aumento en el sulfúrico; el cloro, sodio y magnesio generalmente no aumentan o cuando más su aumento es insignificante en cantidad absoluta, pero como la composición se estima relativa el número que los representa disminuye.

El agua de lluvia se divide en tres partes; una, de la que se acaba de hablar, escurre por la superficie de la tierra. Otra es reevaporada, y como ésta es de la que corre o escurre, al concentrarse deposita carbonato de calcio que es la sustancia menos soluble, dando lugar a los cristalitos de que se ha hablado y que serán disueltos en la próxima lluvia, si la concentración aumenta se depositará sulfato de calcio bajo la forma de yeso; para que las otras sales se precipiten se requiere que la evaporación sea casi completa, lo que sólo se produce en condiciones en donde el agua no tiene oportunidad de escurrir antes de ser completamente evaporada, por lo cual se dijo que las otras sales sólo muy raras veces logran depositarse en la superficie del suelo.

Otra parte percola a través del suelo en donde encuentra una atmósfera muy rica en carbónico y se enriquece en esta sustancia con lo que aumenta ligeramente su concentración en ion hidrógeno. En los suelos maduros la mayor parte de sus constituyentes minerales están lexiviados de manera que poco puede recoger de ellos, pero en pasando al horizonte inferior en donde hay numerosos granos de roca fresca o de minerales poco alterados, su acción disolvente se pone de manifiesto. La solubilidad de los minerales de las rocas varía con su *naturaleza y en términos generales se dice* que son muy poco solubles y como la solución sólo se hace por la superficie del mineral, la cantidad de sustancia disuelta es muy pequeña por unidad de agua que percola.

Si la roca que atraviesa es una caliza o cualquier otra roca con cemento calizo y como el agua viene bastante enriquecida con carbónico proveniente del suelo, si las condiciones de división o el tiempo de contacto del agua con la roca es suficiente, el agua se saturará de carbonato de calcio, pero esta saturación se alcanza cuando se han

disuelto una cantidad de calcio que raras veces pasa de 40 p.p.m., por esto las aguas que provienen de regiones de caliza son siempre duras y la dureza transitoria es relativamente grande, que es la que proviene del carbonato de calcio. Si la caliza es dolomítica, también se disolverá una cantidad correspondiente de magnesio; pero como las dolomitas puras son relativamente raras, la cantidad de magnesio que se disuelve es generalmente muy inferior a la de calcio. El cemento calcáreo es muy común en las rocas sedimentarias y por lo tanto muchos de los manantiales que provienen de estas rocas son ricos en calcio. En las rocas sedimentarias es muy común la presencia de pirita, la que en contacto con el oxígeno iónico disuelto en el agua se oxida a ácido sulfúrico y sulfatos férricos, si estos compuestos no encuentran suficiente cal con que ser neutralizados, aparecerán en los manantiales bajo la forma de aguas ácidas, es decir, que contienen una concentración de ión hidrógeno mayor de la que corresponde a un pH de unos 6.5. Este caso aunque no es desconocido, es insólito y por lo tanto el agua contendrá ión sulfúrico en cantidad mayor de la que traía; la pirita generalmente no es muy abundante en las rocas y por otra parte no toda tiene la oportunidad de ser oxidada, por lo cual el aumento en sulfúrico no será muy grande, pero sí bastante apreciable en términos generales. En algunos casos el agua atraviesa por capas que contienen yeso y entonces las aguas se cargan de sulfúrico y calcio, pero en cantidades mayores de las que hemos considerado para las aguas dulces. Por lo anterior se ve que las aguas que atraviesan terrenos sedimentarios aumentan apreciablemente su contenido en calcio y sulfúrico y algunas veces en magnesio.

Hay algunas rocas sedimentarias que están formadas por sustancias casi insolubles en el agua y en este caso las aguas que pasan a través de estas formaciones salen casi tal como entraron, en este caso se encuentran las areniscas con cemento de cuarzo y las lutitas que no contienen carbonatos. En este último caso puede haber un ligero enriquecimiento en potasio, debido al intercambio de este elemento por calcio que venía contenido en el agua primitiva; pero este efecto es muy ligero y difícil de demostrarlo en cada caso particular.

Cuando las aguas pasan a través de rocas faneríticas o de pizarras cristalinas, entran en contacto con minerales que son poco solubles y que además están en granos gruesos y que por la poca solubilidad de estos minerales y por su tamaño de granos relativamente grande y que por lo tanto presentan poca superficie al ataque del agua, su salinidad aumenta poco, pero no en cantidad despreciable. La mayoría de las rocas son ricas en feldespatos que en las rocas continentales forman como un 60% de su masa y su composición puede calcularse, en términos muy burdos como formada por el 40% de albina ($NaAlSi_3O_8$), 35% de anortita ($CaAl_2Si_2O_8$) y el 25% de ortoclasa ($KAlSi_3O_8$). Los feldespatos de calcio y sodio son atacables por el agua que reemplaza a estos cationes por hidrógeno, acción que se encuentra realzada por el carbónico, el que además permite que el calcio sea llevado en solución; en tanto que la sílice en parte con el aluminio y oxhidrilos

e hidrógenos como radicales se unen para formar arcillas, que son sustancias completamente insolubles. Si se compara la composición de una arcilla con la de un feldespato se encuentra que en la arcilla queda todo el aluminio y sólo parte de la sílice; esta última parte se va en solución y parte se queda como cuarzo secundario o como calcedonia. Por lo tanto, el agua se encuentra enriquecida en calcio, sodio y silicio; pero la cantidad de calcio está muy lejos de formar una solución saturada como lo es en el caso de cuando se trata de rocas calizas. Con respecto a la ortoclasa hay que observar que su descomposición la lleva a la formación de mica y que como veremos en la litósfera sólo parte del potasio es lexiviado, otra parte es indispensable para la formación de la mica; por esto vemos que en las aguas naturales, generalmente, el potasio está en cantidad muy subordinada al sodio. En estas rocas hay cuarzo, el que puede ser primario o secundario, pero este mineral es muy poco soluble en el agua y por lo tanto no contribuye, por lo menos en cantidad apreciable a su contenido en silice.

Con respecto a los elementos ferromagnesianos, que son silicatos de fierro y magnesio con o sin aluminio y calcio; el calcio es fácilmente extraído de estos compuestos en la forma que se dijo para la anortita; el fierro, magnesio y manganeso sólo son extraídos en parte, pues tienden a formar el núcleo de la serpentina o del talco, que a semejanza de las arcillas son de los compuestos menos atacables por el intemperismo; por lo tanto solamente parte de estos elementos pasa a solución. El magnesio forma un equilibrio entre el carbónico y el silicio tendiendo a dar un silicato que se llama espuma de mar $(OHMg)_2$ SiO_3, por lo cual la sílice nunca es abundante en presencia de magnesia, como lo demostraremos más adelante. El fierro y el manganeso, que son isomorfos con la magnesia dan también serpentinas y talcos que contienen fierro; la parte soluble va disuelta a favor del carbónico; pero si el agua lleva oxígeno, estos elementos cambian de valencia oxidandose y dando compuestos insolubles. Por esto sólo se pueden encontrar aguas que contengan estos elementos en las de pozo profundo o manantiales que provienen de capas profundas. Los manantiales del manto freático, están libres de fierro y de manganeso.

Los ferromagnesianos que contienen aluminio son muy estables como puede verse en la mica y dan pocas sustancias solubles, como puede observarse en los mica esquitos. Para la formación de las micas es indispensable el potasio, en caso de que éste no esté suficientemente representado la alteración lleva a minerales del grupo de la clorita que también son muy estables.

En muchos de los minerales anteriores el fierro férrico reemplaza al aluminio, lo mismo hace el cromo, pero estos elementos son muy estables y en su mayor parte quedan entre los minerales residuales. Los compuestos ferrosos solubles pasan a férricos, que dan el hidróxido insoluble, pero en presencia de materia orgánica, que siempre está presente en las aguas, forma un ión complejo y se va en solución, por

esto es que existe, pero siempre en cantidades menores de una parte por millón.

La ilmenita, titanita, hematita, magnetita y cromita son muy poco atacables y dan óxidos insolubles, por esto no se encuentra titanio en las aguas. El zircón y las turmalinas son prácticamente inatacadas.

En las lavas tenemos los mismos minerales que en las rocas faneríticas; pero además de éstos tenemos partes vítreas que son relativamente solubles y por lo mismo las aguas que provienen de las lavas, generalmente son algo más salinas que las que nacen de rocas cristalinas.

En todas las rocas hay sulfuros primarios, en forma de pirrotita, troilita o calcopirita y más raramente algunos otros los que por oxidación dan lugar a la formación de sulfatos, de donde proviene que las aguas contengan una cantidad de sulfatos muy superior a la del agua de lluvia. Éstos sulfatos primarios son menos atacables que la pirita y además están en pequeñas cantidades, pero siempre presentes en todas las rocas ígneas.

Por lo que se ha dicho anteriormente se ve que hay una tendencia a que las aguas se enriquezcan en todos sus elementos, menos en cloro, por lo cual en la mayoría de las aguas de los ríos este elemento ocupa el último lugar entre los radicales comunes. Durante las erupciones de los volcanes se desprenden cloruros metálicos y aun ácido clohídrico libre, pero como los cloruros son fácilmente solubles con las primeras lluvias, éstos son lavados y distribuídos en la aguas y llevados al mar. También en la emanación volcánica vienen pequeñas cantidades de fluoruros y boratos, de los cuales las sales de calcio son poco solubles, por lo cual las aguas que provienen de estas rocas contienen pequeñas cantidades de estos elementos.

Habiendo discutido la comprisición de las aguas dulces sólo nos queda el estudiar si hay alguna variación en la composición química de las aguas, por medios puramente físicos. El que esto escribe y también el Sr. Luis Blázquez lo ha observado, que cuando un pozo se bombea la salinidad del agua disminuye. También se ha observado que en una formación en donde hay varias capas y varios manantiales, los de las capas más permeables, que generalmente son los de mayor gasto, dan agua más dulce que los que se encuentran en las capas menos permeables y de menos gasto.

Pero en este fenómeno que llamo de difusión, no solamente varía la salinidad sino que también varía la composición. En el caso de los pozos del Lago de Texcoco, la relación de carbonato a cloruro disminuye cuando aumenta el bombeo. En los trabajos de la American Potash Chemical Corporation en Trona, Cal., se bombea la salmuera de los pozos muy despacio porque se ha observado que si se les exige un fuerte gasto el contenido de potasio de estas salmueras disminuye, lo que es contrario al objeto de dichos pozos que es la extracción del potasio. Este fenómeno creo que puede explicar la presencia de cristales de yeso en algunos estratos, como puede observarse en los baños que están en Vito, Estado de Hidalgo.

Por la discusión anterior se ve que en las aguas se refleja la constitución de las rocas por las cuales percola pero como el agua puede haber atravesado una gran variedad de rocas antes de aflorar en la forma de manantial y además como varias clases de rocas pueden dar lugar a aguas de composición somejante, por lo tanto es peligroso sacar deducciones por estudios *únicamente geofísicos de las aguas.* En algunos casos pueden dar indicaciones valiosas para dilucidar problemas de geología, pero nunca deben tomarse como base para ello.

Ahora vamos a dar algunos ejemplos de análisis de aguas de manantial, los que trataremos de interpretar por varios métodos. Estos análisis están dados en porciento de valores de reacción de cationes y aniones y además se da la sílcite, cuando se ha determinado y el residuo total o extracto sólido.

Los análisis siguientes están tomados de Clarke, pág. 64.

Ión	A	B	C	D	E	F
CO_3	94.3	85.9	70.4	23.3	27.0	14.0
SO_4	3.8	7.6	26.4	39.3	72.1	86.0
Cl	1.9	6.5	3.2	37.4	.9	–
Ca	81.8	60.3	57.0	56.3	78.9	72.9
Mg	14.9	26.8	14.5	15.4	7.9	14.0
Na	3.3	12.9	28.5	28.3	13.2	13.1
SiO_2	12.4	22.0	21.7	6.2	38.4	16.9
Extracto	224	280	80	925	642	606

Los iones están expresados en % de valores de reacción y la silice, y el extracto en partes por millón.

La localidad de los manantiales es la *siguiente:*

A. Manantial cercano a Magnet Cove, Arkansas.
B. Manantial a una milla al poniente de Santa Fe, New México.
C. Manantial cercano a Mountain City, Tennessee.
D. Manantial Caledonia, Caledonia, New York.
E. *Manantial tres millas al poniente de* Lowesville, North Carolina.
F. Manantial cercano a Mount Mica, París, Maine.

Vamos a interpretarlos por el método de Palmer.

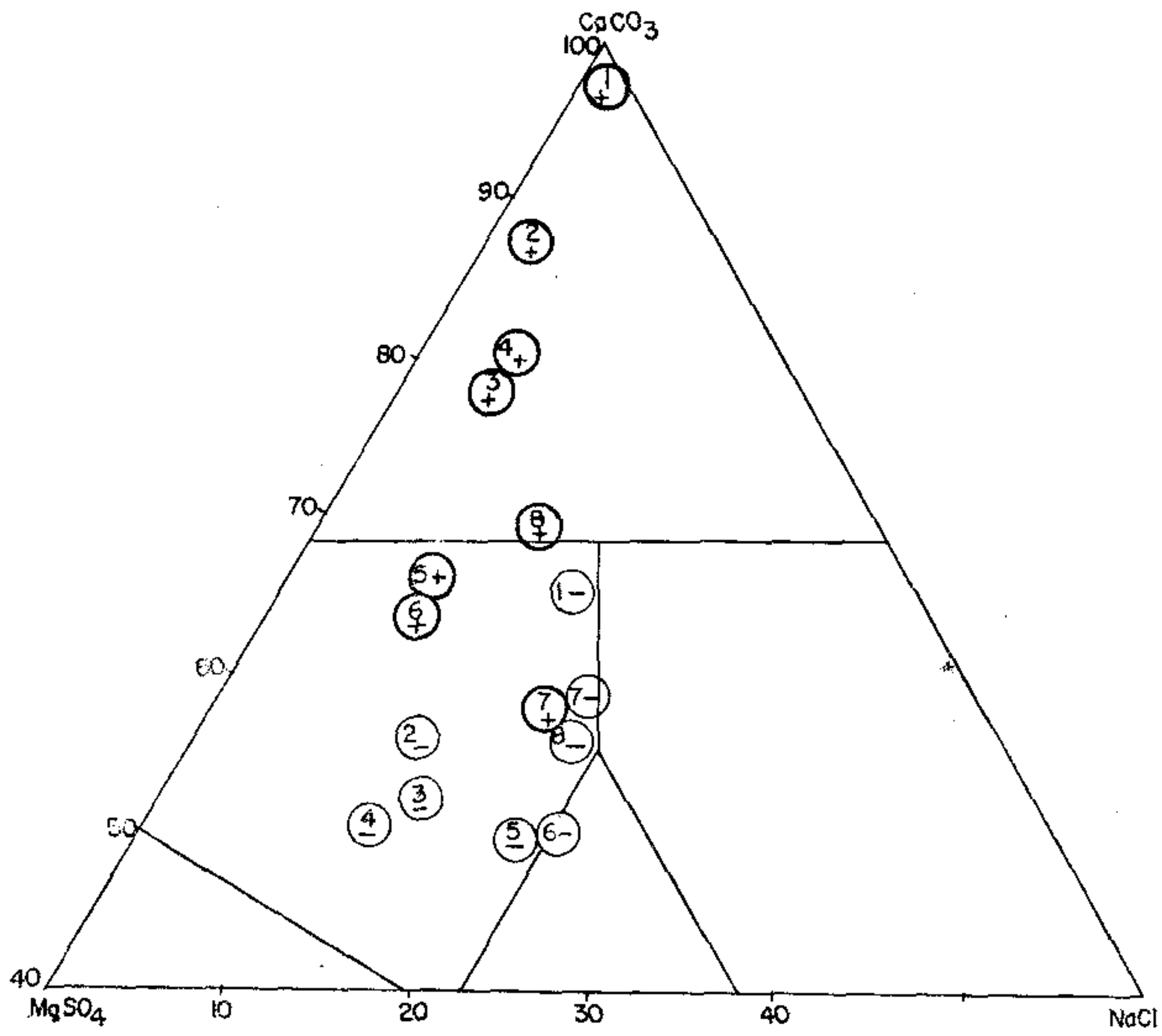
	A	B	C	D	E	F
Salinidad primaria	3.3	12.9	28.5	28.3	13.2	13.1
Salinidad secundaria	2.4	1.2	1.1	48.4	59.8	72.9
Alcalinidad secundaria	94.3	85.9	70.4	23.3	27.0	14.0

Por el método de Blázquez:

$$\left(\begin{matrix}Ad\\Af\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\Al\end{matrix}\right)\left(\begin{matrix}Ad\\Af\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\Al\end{matrix}\right)\left(\begin{matrix}Ad\\Af\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\Al\end{matrix}\right)\left(\begin{matrix}Ad\\Af\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\Al\end{matrix}\right)\left(\begin{matrix}Ad\\Af\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\Al\end{matrix}\right)\left(\begin{matrix}Ad\\Af\end{matrix}\middle|\begin{matrix}T\\Al\end{matrix}\right)$$

Por el método propuesto, que tal vez pudiera llamarse Hermión:

A	B	C	D	E	F
11	21	91	90	14	14



Variaciones en la composición de las aguas del Río Mississippi a lo largo de su curso.

⊖ Cationes

⊕ Aniones

Figura No. 1

Por los datos anteriores podemos dividir las aguas en dos grupos: en el primero consideraremos las A, B y C, que todas ellas contienen menos de 500 p.p.m. y que se han llamado potables; en ellas el catión prominente es el calcio, la relación de sodio a magnesio va disminuyendo. De los aniones el carbónico es prominente y el sulfúrico está en una proporción algo más alta que el cloro, pero no muy diferente. Estas aguas provienen de materiales ígneos.

En el otro grupo tenemos aguas cuyo extracto es mayor que 500 p.p.m., que de acuerdo con los patrones del Departamento del Distrito Federal no serían potables y a las que hemos llamado aceptables, en ellas el calcio es el catión más abundante, pero menos que en las otras tres aguas, en seguida el magnesio y el sodio vienen en cantidades muy diferentes. De los aniones tenemos que el carbónico viene en cantidades muy subordinadas debido a que el máximum de solubilidad del carbonato de calcio se alcanza fácilmente y si el extracto aumenta y el carbónico permanece constante su relación debe disminuir. En cambio el sulfúrico aumenta considerablemente; con respecto al cloro en el primero es relativamente abundante, en cambio en los otros dos este elemento es muy bajo, en el D que es la que tiene el extracto más alto tiene también mayor cantidad de cloro, lo que probablemente se debe a concentración del agua en su trayecto o a que atravesó una capa relativamente rica en cloro; en el E el cloro es el que corresponde al agua de lluvia original y en la última que no tiene cloro y que en el informe original se dice que sólo existe en huellas, es probablemente debido al fenómeno de difusión de que ya se ha hablado anteriormente. Estas tres aguas provienen seguramente de terrenos sedimentarios.

Ahora vamos a tomar otro ejemplo de manantiales en los que se sabe la roca de que provienen y que están tomados de Clarke en la página 100:

	A	B	C	D	E
Ca	36.5	39.2	38.3	54.5	62.6
Mg	25.3	19.5	25.2	25.7	24.6
Na	38.2	41.3	36.5	19.8	12.8
CO_3	74.1	68.2	69.3	88.0	62.6
SO_4	8.3	19.7	17.4	9.3	32.8
Cl	17.6	12.1	13.3	2.7	4.6
SiO_2	7.1	11.2	11.1	26.3	17.3
Extracto	48	65	74	343	603

Estas aguas son de Bohemia y provienen de las siguientes rocas, promedio de varios análisis:

A. De filitas, cinco análisis.
B. De granitos, seis análisis.
C. De micaesquistos, seis análisis.
D. De basaltos, cuatro análisis.
E. De calizas cretácicas, cuatro análisis.

Clasificadas por el método propuesto resultan:

Clasificación:	01	89	01	01	22

Se obesrva que las aguas que provienen de rocas metamórficas o de granitos tienen poco extracto, porque provienen de rocas poco solubles. El calcio ocupa un lugar semejante al de los otros cationes y los álcalis tienen tendencia a ser relativamente altos. El carbónico es siempre alto puesto que a él se debe la solubilidad del calcio y del magnesio, pues estas rocas contienen poco azufre para que sea un radical importante y el cloro es el que proviene del agua de lluvia.

El agua D proviene de una roca que es relativamente reciente y que contiene vidrio que *es más soluble que los silicatos cristalizados*; de aquí que su extracto sea más alto y que como roca rica en elementos ferromagnesianos su contenido en calcio sea más alto y después venga el magnesio y por último el sodio. En los radicales positivos se observa la predominancia del carbónico con muy poco sulfúrico y poquísimo cloro, que en realidad es del mismo orden de magnitud que en las otras rocas.

Por último tenemos el análisis de las aguas de calizas en las que el extracto es mayor de 500 p.p.m., pero que la mayor parte de él se compone de carbonato de calcio que entra en la formación de la dureza transitoria; la magnesia y el sulfúrico provienen en su mayor parte de la caliza y de la pirita que ella contiene, *en cambio el sodio y el cloro*, sobre todo este último que es menos que el sodio, provienen del agua de lluvia.

Las aguas de los manantiales son las que forman el caudal permanente de los ríos y de allí en adelante sólo reciben adición de las aguas de creciente, que por lo general tienen pocas sustancias en disolución, aunque sí mucha materia en suspensión. Entre los constituyentes del agua de creciente se encuentran los del agua de lluvia casi intactos más algo de calcio debido al carbonato que ha recogido de la materia en suspensión y muy pocos sulfatos. En algunos casos, sobre todo cuando el río pasa por terrenos planos con drenaje insuficiente y clima por lo menos semiárido, el agua puede enriquecerse en sustancias alcalinas. La magnesia tiene poca oportunidad de aumentar. Como ya se dijo el agua de la mayoría de los manantiales que nacen en rocas no calizas, tiene poca salinidad; las que nacen de rocas que contienen carbonatos insolubles tienen una salinidad mayor, pero la mayor parte de ésta *es debida a dureza transitoria*, la que se altera muy fácilmente.

A medida que el río tiene mayor recorrido, va recogiendo aguas de muy diversas calidades y sus aguas representan un promedio de la mezcla de estas aguas. Si no hubiera evaporación, las aguas tenderían a aumentar su contenido en cloro a medida que se acercan a la costa, porque el agua de lluvia tiene mayor salinidad con su proximidad al mar y la salinidad variaría poco manteniéndose siempre dentro de los límites que se han establecido para las aguas potables, aunque algunas veces por las aguas que provienen de regiones calizas, se encuentran aguas que sobrepasan este límite.

Si los ríos atraviesan regiones áridas o durante la época de secas y en lugares y épocas de fuerte evaporación, las aguas tienden a concentrarse. Como la dureza transitoria es debida al gas carbónico en solución que mantiene al calcio en forma iónica y la mayoría de las aguas están saturadas con respecto a este gas carbónico, es claro que al concentrarse la solución, habrá pérdida de carbónico con la correspondiente precipitación del carbonato de calcio, que pasa del estado de disolución al de suspensión, por lo tanto las aguas proporcionalmente disminuyen en carbónico y calcio. El magnesio que también guarda una cierta relación, que es bastante compleja, con el carbónico y la sílice, se precipita como hidrosilicato de magnesio, pero como la cantidad de sílice, en términos generales, es pequeña con relación a la magnesia, la sílice disminuye, pero la magnesia tiende a aumentar. El sulfúrico aumenta también, lo que puede contribuir a mantener una buena cantidad de calcio en solución; pero el sulfato de calcio satura el agua a una concentración de unos dos gramos por litro y por lo tanto en una agua con suficiente sulfúrico, lo que es generalmente el caso, no puede contener más de unas 600 p.p.m. de calcio. Las sales de sodio y de potasio son muy solubles, lo mismo que son las sales de magnesio y para que éstas se precipiten, excepción del carbonato y silicato, se requieren grandes concentraciones, que sólo se obtienen cuando la concentración llega a aguas salineras o a amargos.

En prueba de esto vamos a presentar el ejemplo de algunos ríos.

El río San Lorenzo, que forma parte del límite entre los Estados Unidos y el Canadá, nace en los Grandes Lagos y desemboca en el Océano Atlántico, recorriendo una región de clima más bien frío y bastante lluvioso; las rocas son en su mayoría rocas antiguas metamórficas y bastantes rocas ígneas.

Los análisis siguientes están tomados del libro de Chase Palmer, ya citado, y que también se encuentran en el de Clarke en la página 69

	1	2	3	4	5	6	7
Ca	63.1	59.7	61.6	62.7	63.6	58.6	65.0
Mg.	23.8	30.9	28.9	25.8	24.9	29.6	24.6
Na	13.1	9.4	9.5	11.5	11.5	11.8	10.4
CO_3	91.3	89.3	88.9	79.3	81.1	83.5	90.4
SO_4	4.5	7.0	6.9	10.9	10.1	12.6	7.0
Cl	4.2	3.7	4.2	9.8	8.8	3.9	2.6
SiO_2	7.4	10.0	12.0	5.9	6.6	14.5	37.0
Extr.	60	118	108	133	134	160	148
Clas.	91	91	91	91	91	91	91

Las localidades de estas aguas son:

1. Lago Superior en Sault Sainte Marie, Mich.
2. Lago Michigan en Saint Ignace, Mich.
3. Lago Huron en Port Huron.
4. Lago Erie en Buffalo.
5. Río San Lorenzo en Ogdensburg.

6. Río San Lorenzo en Poimte des Cascades, cerca de Vaudreuil.

7. Río San Lorenzo a la otra banda de Montreal.

Aquí encontramos aguas con poco residuo seco y en las que predomina el calcio, pero en menor cantidad del 31%, ésta ha sido tomada, en primer lugar, del carbonato de calcio existente en las rocas y en menor cantidad por descomposicion de los silicatos, el magnesio proviene de algo de carbonato de magnesio que generalmente acompaña al carbonato de calcio precipitado, el resto proviene de la descomposición de los ferromagnesianos y en menor grado es cíclico que proviene del agua de mar. El sodio es en su mayor parte cíclico y en menor grado proveniente de descomposición de los feldespatos, a esto es debido también la presencia de una pequeña cantidad de potasio no mostrada en la expresión del los análisis, pero que se discutirá más adelante.

Con respecto a los aniones su historia es diferente; el carbónico proviene de los carbonatos disueltos del suelo y en menor grado del aire. El sulfato proviene de la oxidación de los sulfuros, de la disolución de los sulfatos del suelo, casi exclusivamente yeso y en tercer término es cíclico del mar. El cloro es casi en su totalidad cíclico del mar y en muy pequeña escala de los cloruros del suelo y menor aun de las rocas.

Pasaremos a estudiar otro tipo de río y tomaremos como ejemplo el Mississippi (ver fig. 1). Este es uno de los grandes ríos del mundo, drena una gran área de la mitad oriental de los Estados Unidos; la mayor parte de la cuenca está en una zona de precipitación media tendiendo a ser abundante, su clima es frío en la parte norte a tropical en su extremo sur. En el norte durante los meses de verano con frecuencia hace un calor excesivo y la evaporación es fuerte; pero en el invierno la evaporación es baja y la lluvia abundante, por lo cual hay tendencia a la dilución de las aguas; en cambio en verano hay la tendencia a concentración; en el sur la evaporación es fuerte durante todo el año, en partes compensada por la lluvia, pero en general hay tendencia a la evaporación y concentración de las sales. Los análisis siguientes han sido recalculados del cuadro presentado por Clarke en la página 75:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Ca	65.4	55.8	52.4	50.6	49.7	50.0	58.4	56.1
Mg	19.2	32.1	33.8	36.9	29.8	27.3	22.1	24.1
Na	15.4	12.1	13.8	12.5	20.5	22.7	19.5	19.8
CO_3	97.8	87.4	79.6	80.8	65.7	64.5	58.3	69.1
SO_4	1.3	10.7	16.1	14.7	26.9	27.3	23.7	19.0
Cl	.9	1.9	4.3	4.5	7.4	8.2	18.0	11.9
SiO_2	18.3	15.6	16.3	18.3	23.0	23.0	7.4	11.7
Extr.	195	200	179	203	269	202	146	166
Clas.	91	91	91	91	99	99	99	91

Los puntos de muestreo fueron los siguientes:

1. Brainerd, Minnesota.
2. Minneapolis, Minnesota.
3. Moline, Illinois.
4. Quincy, Illinois.
5. Chester, Illinois.
6. Memphis, Tennessee.
7. Carrolton, Louisiana.
8. Nueva Orleans, Louisiana.

Interpretando estos análisis vemos que el residuo o extracto varía poco, sólo en dos casos excede a un cuarto de gramo por litro y esto sólo ligeramente; esto es debido a la influencia de la lluvia, que tiende a diluir las aguas del río, las que naturalmente tienden a concentrarse durante su trayecto. Al presentarse esta dilución con agua de lluvia, el cloro y el sodio tienden a aumentar proporcionalmente, lo que se puede ver claramente en los análisis y en el diagrama que se acompaña. Nótese que el cloro tiende más a concentrarse que el sodio, lo cual es debido, en gran parte a la influencia de los hombres, pues en las deyecciones de éstos se encuentra más cloro que el sodio correspondiente, y hay que hacer notar que este río drena una zona que está densamente poblada; pero no hay que exagerar la influencia humana, pues aunque es de tenerse en cuenta su aportación en cloruros es pequeña comparada con la de la lluvia, en gran parte es cíclico.

Con respecto al carbónico en el agua y que es el radical que mantiene la mayor parte del calcio en solución; el agua de lluvia está saturada con respecto a él; pero durante la evaporación se desprende este gas; también tiene su influencia en la desaparición de él la función clorofiliana de las plantas acuáticas; y por otra parte, la agitación tiende a que todo el carbónico en exceso sobre la saturación se desprenda, por lo cual se nota una tendencia muy marcada a que este radical disminuya con la distancia de su origen del río. El calcio, en su mayor parte sigue una conducta simpática con respecto al carbónico; pero no es tan marcada, puesto que no es el carbónico el único radical que mantiene en solución a este elemento.

El sulfúrico y el cloro tienden a permanecer en solución, porque sus compuestos son bastante solubles en el agua, menos de sulfato de de calcio que puede existir en una agua, pero en tratándose de aguas dulces su salinidad no llega a este límite.

Con respecto al sodio, éste se va acumulando, pues no hay compuestos insolubles de este elemento dentro de los límites de las aguas dulces, salobres y saladas, sólo en cuanto llega a la calidad de salmueras es cuando el sodio comienza a precipitarse. El magnesio tiene como sales poco solubles o insolubles al carbonato, $MgCO_3$, al hidrocarbonato $(MgOH)_2CO_3$ y al hidrosilicato $(MgOH)_2SiO_3$, con respecto al primero sólo se forma en aguas muy magnesianas, como las que provienen de la descomposición de las peridotitas o rocas aliadas;

el segundo sólo se forma cuando no hay calcio para satisfacer al gas carbónico, y el tercero limita la cantidad de sílice en el agua, que siempre es pequeña. En vista de lo anterior el sodio y el magnesio tienden a concentrarse en las aguas y esta tendencia es más notable en el sodio que en el magnesio.

Tomaremos otro ejemplo de un río que corre en una zona desértica y en la que abundan las rocas sedimentarias. Este será el Río Pecos que es uno de los afluentes del Bravo y que drena la mayor parte del Estado de Nuevo México y parte de Texas; los datos han sido tomados del Water-Supply Paper 970 de la U.S.G.S. "Quality of Surface Waters of the United States. 1943". Páginas 48 a 70.

	1	2	3	4	5	6	7
Ca	71.2	62.3	45.4	49.2	44.3	36.8	40.6
Mg	17.3	17.8	19.7	21.7	22.0	18.7	19.1
Na	11.5	19.9	34.9	29.1	33.7	44.5	40.3
CO_3	9.0	6.4	4.7	5.4	4.6	3.4	3.1
SO_4	82.0	74.1	60.4	64.9	60.7	52.4	56.4
Cl	9.0	19.5	34.9	29.7	34.7	44.2	40.5
SiO_2	13	14	17	18	19	18	19
Extr.	1213	1840	2910	2750	3300	3900	3810
Clas.	17	97	26	27	26	36	36

Las muestras se tomaron diariamente durante el año hidrológico del 1 de octubre de 1942 a 30 de septiembre de 1943; generalmente se hicieron muestras promedio de cada diez días y se analizaron; los resultados dados son el promedio pesado de los 36 análisis individuales. El río fué muestreado de esta manera en los siguientes puntos:

1. Cerca de Guadalupe, N. Mex.
2. Cerca de Acme, N. Mex.
3. Cerca de Artesia, N. Mex.
4. En Carlsbad, N. Mex.
5. Cerca de Malaga, N. Mex.
6. En Red Bluff, N. Mex.
7. Cerca de Orla, Texas.

Los datos siguientes con respecto al río en los puntos de muestreo son importantes en la interpretación de los análisis:

Area. Es el área de la cuenca hasta el punto de muestreo en kilómetros cuadrados.

Gasto. Es el gasto medio del año en metros cúbicos por día.

G/Km². Es el gasto medio por día en metros cúbicos por kilómetro cuadro de cuenca.

Sólidos. La cantidad de sustancias disueltas que lleva el río en toneladas métricas y por día, valor medio.

S/A. Es la cantidad de sólidos disueltos por día y por kilómetro cuadrado de cuenca, en kilogramos de sólidos.

Localidad	Area	Gasto	G/Km²	Sólidos	S/A
1	11600	761000	66.2	923	79.61
2	29500	631000	21.4	1161	39.36
3	39600	893000	22.4	2890	72.98
4	46900	595000	12.7	1636	34.88
5	49700	798000	16.1	2633	52.98
6	50600	800000	15.8	3510	69.37
7	55200	1047000	19.0	3989	38.10

Por los datos anteriores vemos que el residuo en sólidos es siempre muy alto para ser considerado como agua dulce, y lo consideramos en esta sección por aguas de río. La razón de este alto contenido en sales está en que esta zona, donde está la cuenca tiene un clima desértico a semidesértico y además muchos de los sedimentos están cargados de sales solubles y es de notarse la tendencia a que estas aguas sean cada vez más saladas a medida que aumenta el área de su cuenca, lo que es debido a la evaporación, lo que se ve también en el gasto por kilómetro cuadrado que tiende a disminuir. Cierto que hay algunas fluctuaciones, pero éstas son debidas a la influencia de los tributarios que cada uno de ellos contribuye con su agua en las condiciones propias de su cuenca. En términos generales esta tendencia a concentración parece quedar bien ejemplificada en este caso.

Vamos a ver cómo varían los diferentes radicales determinados en estas aguas: El calcio se ve que va disminuyendo con el área de la cuenca, lo que en parte es debido a que se precipita como carbonato, pero como estas aguas también son salobres y contienen mucho radical sulfúrico, algo de yeso también se precipitará, pero en todo caso es el radical positivo más abundante. El magnesio se conserva prácticamente constante en su relación con los sólidos totales, pero su contenido absoluto aumenta, lo que probablemente se debe a que hay poca magnesia en los sedimentos y la poca que disuelve permanece en solución, descontando una pequeña cantidad que se precipita como silicato. El sodio aumenta de una manera notable, tanto relativamente como absolutamente, lo que indica que los sedimentos de la cuenca son salados; lo que explica el aumento relativo y la fuerte evaporación que da cuenta del aumento absoluto.

Con respecto a los radicales positivos encontramos que el carbónico es bajo en toda la serie de análisis, lo que es debido a la limitada solubilidad del carbonato de calcio, por lo cual tiene que estar presente en una cantidad inferior a su solubilidad y como hay otras sales más solubles su cantidad relativa es pequeña. Se nota además que su cantidad relativa disminuye inversamente con el área de la cuenca, aunque su cantidad absoluta es constante, entre 50 y 70 p.p.m. El sulfúrico es el radical más importante en todas estas aguas, al principio corresponde aproximadamente a una solución al 50% de saturación con yeso, lo que indica que los sedimentos de donde proviene contienen a este mineral; a medida que el río va avanzando en su curso, su cantidad relativa va disminuyendo, lo que es debido a aumento en el sodio, su

cantidad absoluta va aumentando debido a concentración por evaporación, pero a partir de la muestra 5 ya no se nota aumento, lo que es debido a que estas aguas han llegado a su punto de saturación con respecto a yeso. Con respecto al sodio aumenta tanto relativa como absolutamente, debido, como ya se dijo, a que los sedimentos de esta *cuenca son salados.*

La sílice se mantiene constante debido a la abundancia de magnesia y el contenido en carbónico. Por los índices de clasificación se ve cómo va disminuyendo el calcio y aumentando el sodio y como estas aguas son ricas en sulfatos con tendencia a enriquecerse en cloro.

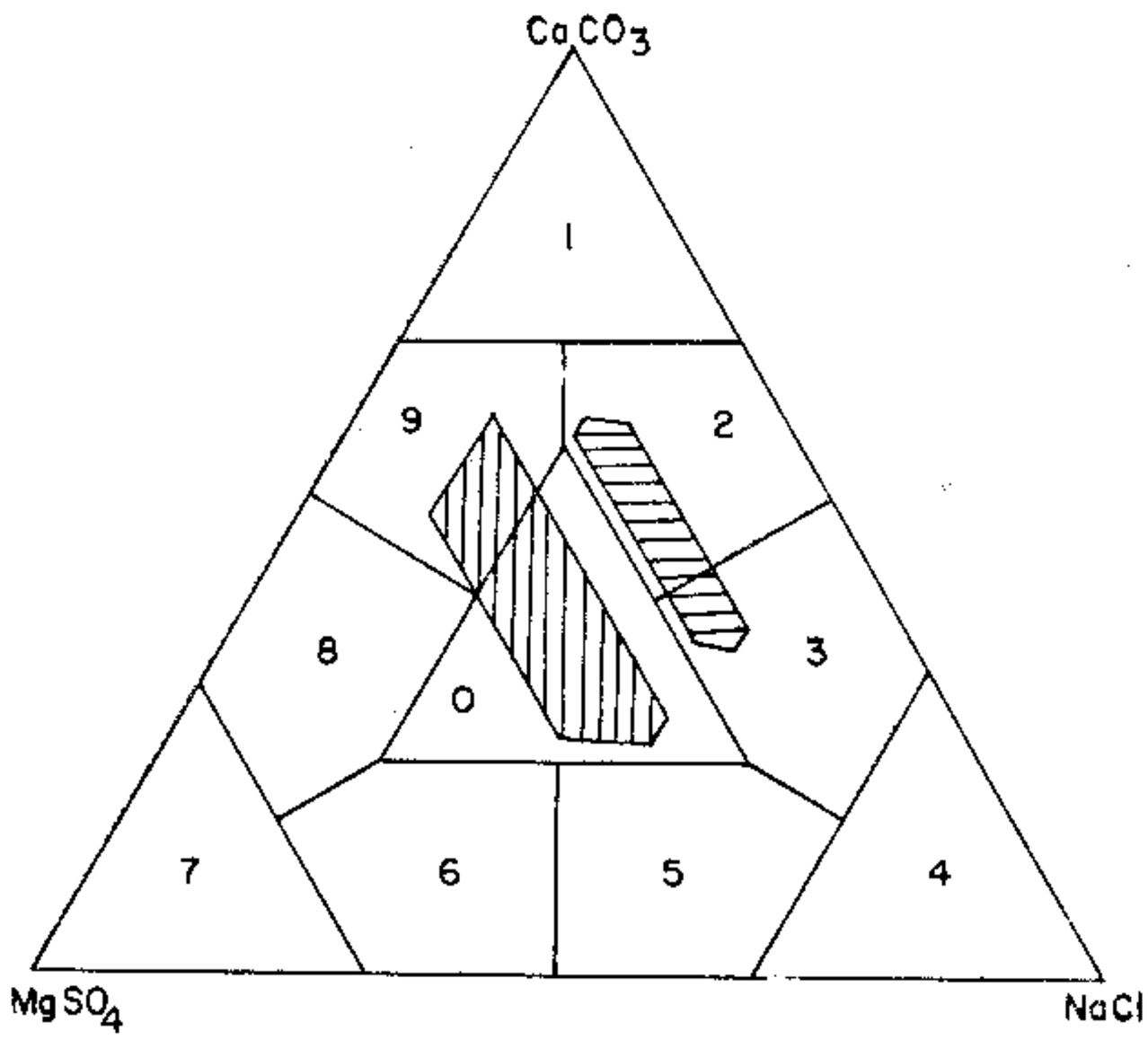
Con los ejemplos anteriores me parece que es suficiente para dar una idea general del comportamiento de los elementos más comunes en las aguas de los ríos; pero esto está lejos de ser completo, pues hay casos en que sólo conociendo perfectamente la historia de las aguas durante su recorrido, se puede dar una explicación satisfactoria de su comportamiento geoquímico.

Habiendo visto el comportamiento de los ríos en el espacio, ahora vamos a ver cómo varían en el tiempo para lo cual tomaré algunos ejemplos del boletín citado.

RIO COLORADO, cerca de los manantiales de Glenwood, Colo. Las muestras fueron tomadas diariamente en la Planta Hidroeléctrica de Shoshone; aquí su cuenca es de unos 11,800 kilómetros cuadrados. Los análisis se hicieron sobre muestras formadas por mezcla de diez a 11 muestras individuales y correspondiente a cada década del mes, que se terminaba el día 10, 20 y último de cada mes. Los radicales están en porciento de valores de reacción, el extracto en p.p.m. y el gasto en pies cúbicos por segundo y se da el medio de la decena; no se da la sílice por ser muy constante y del orden de 11 partes por millón. Los análisis se dan durante todo un año hidrológico, comenzando en octubre de 1942 y terminando en septiembre de 1943. La muestra se indica por el número del mes y el de la decena. Así: 3/2 quiere decir decena del 11 al 20 de marzo. Los datos se tomaron del boletín citado en la página 80-2.

	10/1	10/2	10/3	11/1	11/2	11/3	12/1	12/2	12/3	1/1
Ca	43.0	42.6	41.7	42.7	41.2	40.1	40.1	38.8	37.9	36.1
Mg	16.8	17.5	18.1	18.1	17.8	17.0	15.6	15.9	15.3	14.8
Na	40.2	39.9	40.2	39.2	41.0	42.9	44.3	45.3	46.8	49.1
CO_3	26.7	27.8	28.8	29.1	29.1	27.0	26.4	26.4	26.0	25.0
SO_4	34.4	33.8	32.9	33.2	32.4	32.4	32.2	31.2	30.1	28.2
Cl	38.9	38.4	38.3	37.7	38.5	40.6	41.4	42.4	43.9	46.8
Extr.	563	588	542	517	551	606	629	611	608	656
Gasto	810	856	900	927	815	702	613	669	672	613

	1/2	1/3	2/1	2/2	2/3	3/1	3/2	3/3	4/1	4/2
Ca	36.0	36.9	36.9	35.7	38.1	36.2	38.5	39.8	44.7	43.7
Mg.	14.8	15.6	14.5	14.5	15.1	14.1	14.6	16.7	18.9	17.9
Na	49.2	47.5	48.6	49.8	46.8	49.7	46.9	43.5	36.4	38.4



Rio Colorado: Cerca de Glenwood. U.S.A.

Cationes

Aniones

Figura No. 2

CO_3	25.1	25.9	25.9	25.0	26.0	25.6	25.8	27.9	38.1	38.0
SO_4	28.1	28.5	28.5	28.3	30.5	28.7	31.6	32.0	34.1	30.9
Cl	46.8	45.6	45.6	46.7	43.5	45.7	42.6	40.1	27.8	31.1
Extr.	661	593	604	603	550	589	566	506	314	304
Gasto	563	630	580	624	758	674	741	936	1969	2058

	4/3	5/1	5/2	5/3	6/1	6/2	6/3	7/1	7/2	7/3
Ca	52.8	58.4	48.9	49.2	58.4	55.5	59.1	51.3	47.0	48.7
Mg	18.3	19.5	20.2	19.7	19.1	19.1	18.3	19.4	18.0	16.6
Na	28.9	22.1	30.9	31.1	22.5	25.4	22.6	29.3	35.0	34.7
CO_3	50.6	53.0	47.6	49.0	59.8	54.3	55.3	46.6	38.4	34.4
SO_4	26.6	30.7	29.1	28.9	27.1	30.3	29.1	31.7	33.4	36.2
Cl	22.8	16.3	23.3	22.1	13.1	15.4	15.6	21.7	28.2	29.4
Extr.	191	153	175	175	136	134	119	160	226	299
Gasto	4133	6650	4423	5610	9913	9150	10260	6811	3436	2302

	8/1	8/2	8/3	7/1	7/2	7/3	Máx.	Mín.	Med.
Ca	46.4	46.8	47.7	46.2	44.2	46.0	59.1	35.7	47.2
Mg.	18.0	17.9	18.2	18.1	16.7	15.5	20.2	14.1	17.4
Na	35.6	35.3	34.1	35.7	39.1	38.5	49.8	22.1	35.4
CO_3	34.5	34.8	34.4	32.3	29.5	26.8	59.8	25.0	39.0
SO_4	35.4	35.1	36.1	37.7	35.9	38.2	38.2	26.6	31.5
Cl	30.1	30.1	29.5	30.0	34.6	35.0	46.8	13.1	29.5
Extr.	323	330	350	405	472	555	661	119	251
Gasto	1912	1788	1611	1295	1045	992	10260	563	2455

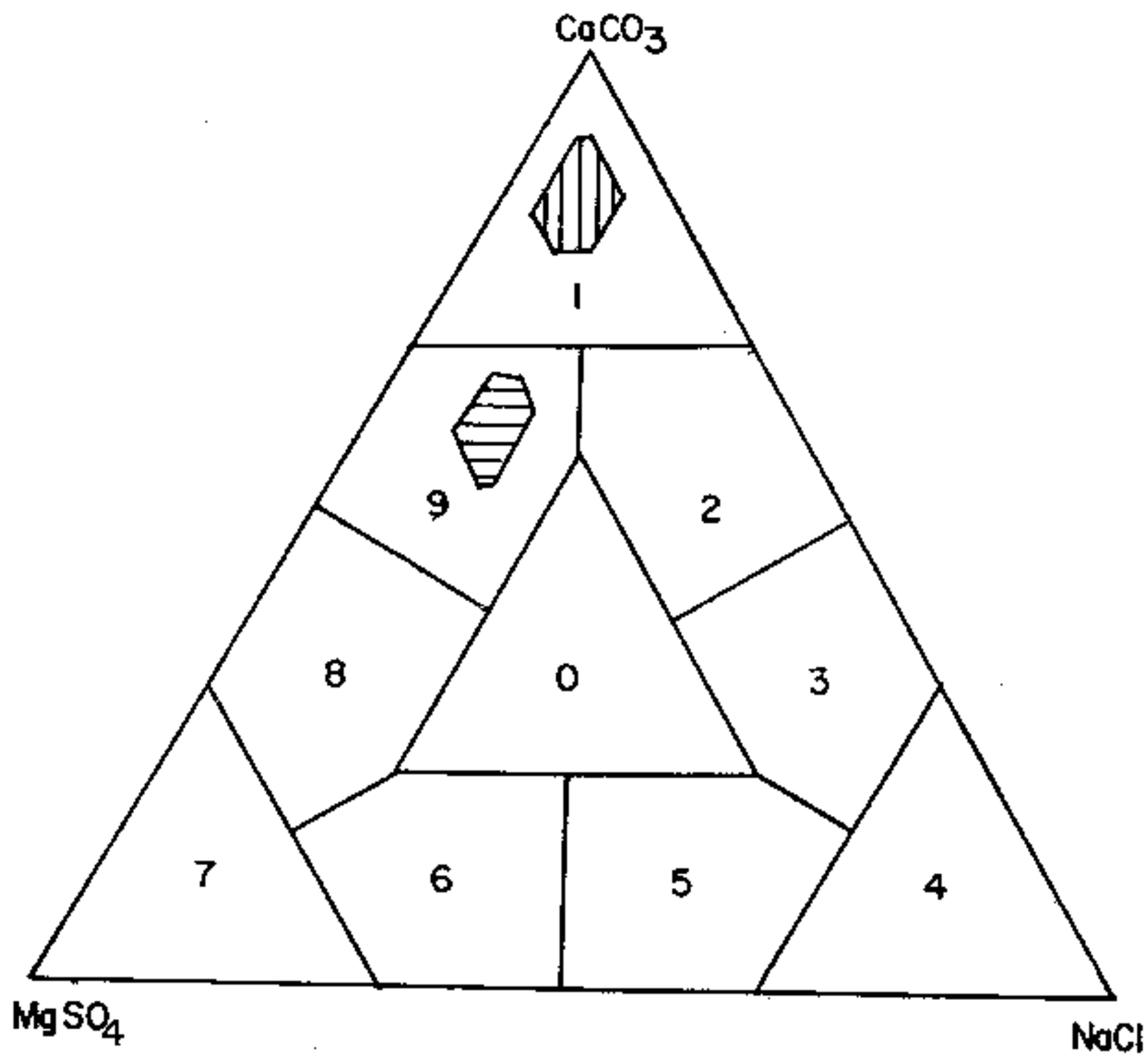
Por los resultados anteriores vemos que con respecto al residuo este varía inversamente con el gasto, así tenemos que en la segunda decena de enero, en donde se obtuvo el gasto mínimo fué cuando las aguas fueron más concentradas y en la tercera decena de junio en donde el gasto fué máximo la concentración fué mínima. En estiage el agua representa el material que el agua percolante disuelve de las rocas, ligeramente modificado por la evaporación, y en las crecientes los sólidos están diluídos por el agua que escurre superficialmente y sólo disuelve las sales que están en la superficie del suelo, más las que ya ella traía en el agua de lluvia. Si suponemos que el agua de estiage representa el agua de los manantiales y calculamos el total de sólidos que trae en disolución en la unidad de tiempo, para lo cual multiplicaremos los números que representa el análisis en p.p.m. por el gasto unitario, y de la misma manera calculamos los sólidos en el agua de creciente y de ella restamos los números anteriores, tendremos la composición del agua superficial, por lo menos aproximadamente. Se ha hecho este cálculo, para el caso esencial que venimos tratando y se han obtenido los resultados siguientes. En el cuadro se reproducen los datos del agua de estiage y la de creciente para hacer mejor la comparación.

	Creciente	Estiage	Superficial
Ca	59.1	36.0	68.9
Mg	18.3	14.8	19.3
Na	22.6	49.2	11.8
CO_3	55.3	25.1	68.3
SO_4	29.1	28.1	30.0
Cl	15.6	46.8	1.7
Extracto	119	661	87
Gasto	10260	563	9697

Por la comparación anterior se ve que el calcio y el carbónico son máximos en creciente y que por lo tanto el agua superficial es muy rica en carbonato de calcio en solución, en el cálculo resultan los valores de reacción para ambos radicales casi idénticos. La magnesia y el sulfúrico quedan casi invariables con tendencia a aumentar su proporción en las aguas de creciente y por tanto en las aguas superficiales. La proporción en sodio y cloro es pequeña en las aguas superficiales, sobre todo en lo que se refiere a cloro, la mayor parte del sodio y todo el cloro depende del agua de lluvia.

En el diagrama triangular (ver fig. 2) se ve que la composición de esta agua cae en su mayor parte, dentro del rtiángulo 0 con tendencia a ser ligeramente sódicas como se ve por la parte que cae dentro de los campos 2 y 3. Este representa el agua de un río que nace de rocas sedimentarias y que ya han sido lavadas en gran patre.

Como segundo ejemplo tomaremos las aguas del Río CONASAUGA, en Tilton, Georgia. Datos tomados del mismo boletín ya citado en las páginas 14 a 16. El punto de muestreo está a unos 250 pies río abajo del puente del Colorado, a un cuarto de milla de la confluencia de Swamp Creek, milla y media al NE de Tilton y 12 millas río arriba de la confluencia de Coosawattee. Area de la cuenca hasta el punto de muestreo 1756 kilómetros cuadrados. Las muestras se tomaron diariamente durante el año hidrológico de octubre de 1942 a septiembre de 1943. Los análisis se practicaron sobre muestras compuestas con las aguas de cada decena del mes. Los resultados se han calculado en porciento de iones, la sílice y el extracto se dan en partes por millón y el gasto medio de la decena en pies cúbicos por segundo. Para convertir pies a litros se usa el factor 28.32 y para pies por segundo a metros cúbicos por día el de 2447. **(Ver figura 3).**



Rio Conasauga. En Tilton, Georgia.

Cationes

Aniones

Figura No. 3

RIO CONASAUGA

	10/1	10/2	10/3	11/1	11/2	11/3	12/1	12/2
Ca	59.3	56.5	58.8	57.4	59.3	59.4	57.9	62.1
Mg	29.2	30.1	29.1	30.1	29.4	28.3	26.4	27.3
Na	11.5	13.4	12.1	12.5	11.3	12.3	15.7	10.6
CO_3	85.7	86.2	86.4	86.5	87.6	85.8	78.0	86.0
SO_4	6.5	5.6	6.1	5.9	5.2	5.4	13.6	7.5
Cl	7.8	8.2	7.5	7.6	7.2	8.8	8.4	6.5
SiO_2	6.1	8.9	8.1	8.4	7.9	6.1	5.9	6.8
Extracto	67	84	80	77	81	86	51	67
Gasto	95.6	116	213	175	137	366	468	341

	12/3	1/1	1/2	1/3	2/1	2/2	2/3	3/1
Ca	64.6	62.2	63.0	62.0	61.1	64.6	63.2	62.8
Mg	26.1	26.5	26.6	26.0	25.6	26.7	28.1	27.6
Na	9.3	11.3	10.4	12.0	13.3	8.7	8.7	9.6
CO_3	85.4	82.4	84.8	80.8	84.1	85.9	88.4	87.8
SO_4	8.7	10.3	8.3	10.8	9.9	8.1	6.1	7.1
Cl	5.9	7.3	6.9	8.4	6.0	6.0	5.5	5.1
SiO_2	4.9	6.9	6.8	6.7	8.3	7.0	6.9	8.6
Extracto	59	56	62	52	54	61	71	78
Gasto	995	1329	386	954	1755	3044	1913	2026

	3/2	3/3	4/1	4/2	4/3	5/1	5/2	5/3
Ca	60.3	61.4	62.3	62.4	62.3	61.7	63.3	61.1
Mg	25.9	26.1	28.1	26.7	26.5	28.0	27.3	28.2
Na	13.8	12.5	9.6	10.9	11.2	10.3	9.4	10.7
CO_3	80.4	86.4	86.4	87.0	84.9	89.8	88.3	88.1
SO_4	11.8	7.4	7.4	6.5	8.8	5.4	5.9	5.6
Cl	7.8	6.2	6.2	6.5	6.3	4.8	5.8	6.3
SiO_2	5.8	5.8	6.7	6.6	7.3	6.7	6.7	8.5
Extracto	51	45	67	67	59	72	69	73
Gasto	2344	2913	768	550	357	611	308	619

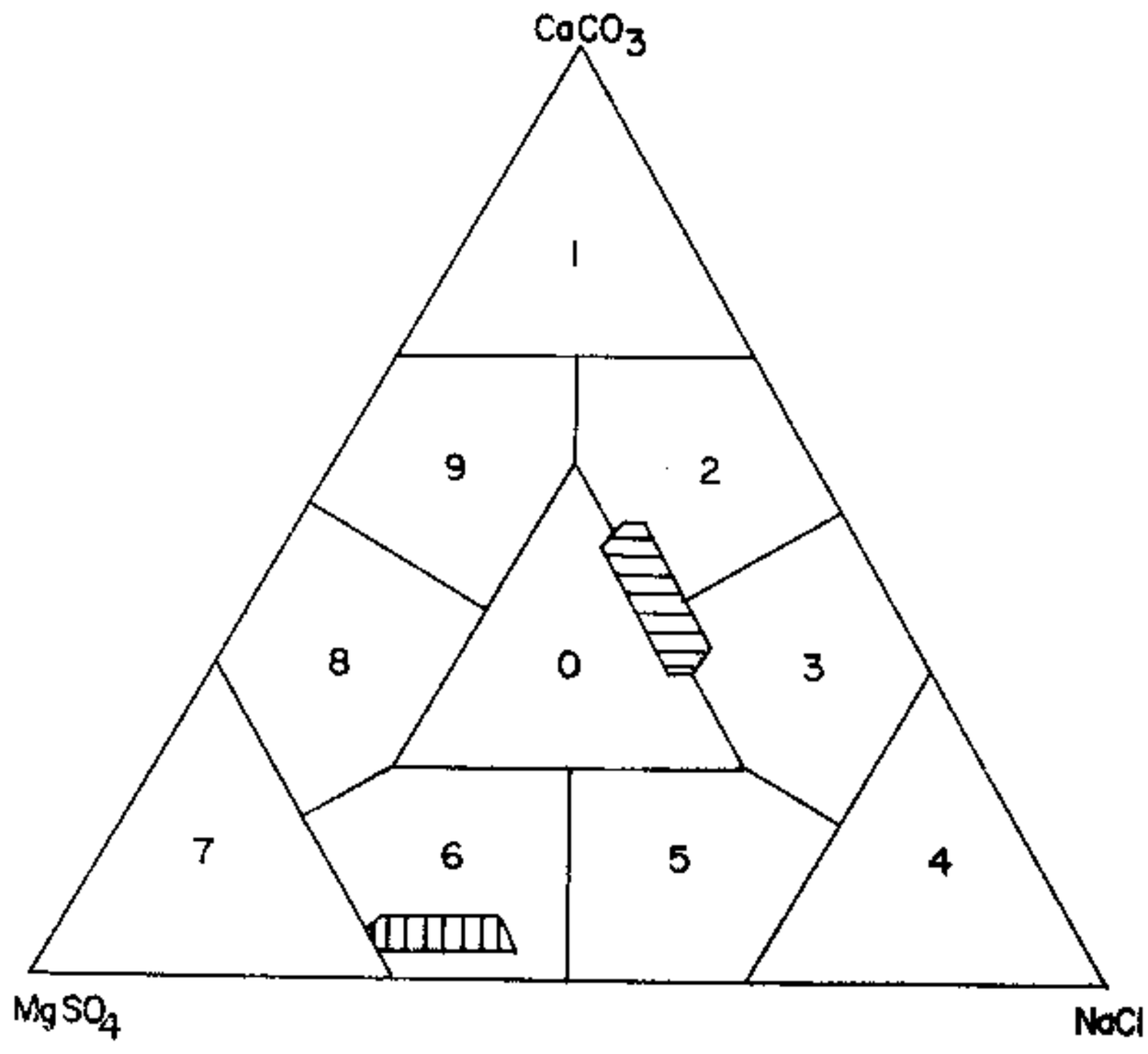
	6/1	6/2	6/3	7/1	7/2	7/3	8/1	8/2
Ca	59.6	58.5	57.1	64.7	58.0	55.7	58.0	58.0
Mg	29.9	30.0	31.0	24.5	29.3	29.2	28.6	30.0
Na	10.5	11.5	11.9	10.8	12.7	15.1	13.4	12.0
CO_3	87.1	86.3	85.9	83.0	84.1	78.1	83.2	84.5
SO_4	6.5	8.0	6.7	7.8	8.2	10.4	9.5	7.5
Cl	6.4	5.7	7.4	9.2	7.7	11.5	7.3	8.0
SiO_2	8.6	8.9	8.3	6.6	7.2	6.1	7.2	7.8
Extracto	84	77	81	66	66	57	64	70
Gasto	559	920	329	688	517	254	817	951

	8/3	9/1	9/2	9/3	Máx.	Mín.	Med.
Ca	58.0	56.9	57.0	55.3	64.7	55.3	59.9
Mg	31.6	32.4	32.6	33.1	33.1	24.5	28.6
Na	10.4	10.7	10.4	11.6	15.7	8.7	11.5
CO_3	88.5	88.7	89.3	85.3	89.8	78.0	85.8
SO_4	5.7	5.2	4.5	8.0	13.6	4.5	7.3
Cl	5.8	6.1	6.2	6.7	11.5	4.8	6.9
SiO_2	7.5	6.8	5.8	6.8	8.9	4.9	7.1
Extracto	88	91	91	55	91	45	69
Gasto	2324	502	352	438	3044	95.6	1231

En las aguas de este río notamos la pequeña cantidad de extracto, lo que nos indica que provienen de rocas cristalinas que ya han sido bastante lexiviadas y que por lo mismo su solubilidad es muy pequeña; en términos generales se ve que sus sales aumentan con la disminución en el gasto, como en el caso anterior, pero no con la misma presición, sino que más bien se nota una cierta histéresis en este fenómeno. Tenemos el mínimo de sólidos en la tercera decena de marzo, cuando el gasto era de los mayores, pero no el máximo que ocurrió en la segunda decena de febrero y desde entonces el contenido en sales ha venido disminuyendo hasta los fines de marzo. Con respecto al máximo de sólidos que fué de 91 partes por millón y que se presentó en la primera y segunda decena de septiembre, cuando el gasto era pequeño, pero muy arriba del mínimo; su contenido en sales había venido aumentando desde fines de julio cuando el gasto era bajo y hubo un aumento brusco en fines de agosto, cuando también el gasto aumentó para luego llegar al máximo en septiembre como ya se ha dicho. La explicación de este fenómeno está en que la composición y solubilidad de las sales que disuelve de las rocas, es muy parecida a la que disuelve del suelo; pero en este último se acumula carbonato de calcio, por evaporación del agua del suelo y éste es disuelto por los primeros aguaceros, lo que explica el ligero aumento en los sólidos disueltos en el agua cuando el gasto aumenta de manera notable.

Vamos a hacer la comparación entre las aguas que tienen un mínimo de sales con las de mayor contenido para ver cuál es la composición del agua que escurre superficialmente, y tenemos los resultados siguientes, expresados en la forma acostumbrada.

	Sólidos mínimo	Sólidos máximo	Agua superficial
Ca	61.4	57.0	63.6
Mg	26.1	32.5	23.4
Na	12.5	10.5	13.4
CO_3	86.4	89.0	78.8
SO_4	7.4	4.8	14.1
Cl	6.2	6.2	7.1
SiO_2	5.8	6.3	5.7
Extracto	45	91	33
Gasto	2913	427	2486



Rio Pecos: Cerca de Malaga N.M. U.S.A

Cationes

Aniones

Figura No. 4

En donde se nota que hay una gran semejanza entre el agua del río y la calculada para el agua de escurrimiento superficial durante las crecientes. Con respecto al extracto se ve que sólo es de 33 p.p.m. y si a ésta le descontamos las seis partes de sílice, quedan solamente 27 para el agua de escurrimiento, de las cuales como las dos terceras partes están formadas por carbonato de calcio disuelto de la tierra superficial, de donde debió recoger algo de magnesio, una gran parte del cloro y del sodio proviene del agua de la lluvia y por lo tanto es cíclico.

Con respecto a la composición de las aguas se ve que hay una gran uniformidad en su composición, como puede verse en el cuadro *y en la gráfica en donde se han consignado los resultados y se ve que* la clasificación de todas las aguas es 91, lo que quiere decir que entre los sólidos disueltos están los cationes Ca Mg Na y que en los aniones predomina el carbónico, el sulfúrico y cloro y están aproximadamente en la misma proporción con tendencia a preponderar el sulfúrico.

Me voy a permitir el dar un tercer ejemplo de un río que proviene de rocas saladas y que corre en una región desértica y que será el río Pecos muestreado en Málaga, Nuevo México, de los Estados Unidos de América. Los datos están tomados del Boletín ya citado páginas 62 a 64. (Ver figura 4).

La estación de muestreo está situada a unas tres millas al sureste de Málaga y otro tanto río abajo de la confluencia del Black River. Su cuenca aquí es de unos 49,700 kilómetros cuadrados. Las muestras se tomaron diariamente y los análisis se practicaron sobre muestras compuestas cada decena durante el año hidrológico de octubre de 1942 a septiembre de 1943.

El cuadro siguiente muestra los resultados obtenidos expresados en la forma acostumbrada.

RIO PECOS

Radicales	10/1	10/2	10/3	11/1	11/2	11/3	12/1	12/2
Ca	48.7	45.1	44.3	47.7	49.2	47.8	46.1	46.7
Mg	20.5	24.8	24.9	19.5	20.3	21.8	22.4	23.1
Na	30.8	30.1	30.8	32.8	30.5	30.4	31.5	30.2
CO_3	4.8	4.9	4.2	4.7	5.4	5.2	5.1	5.1
SO_4	63.5	59.8	60.7	63.3	65.2	64.0	62.6	63.0
Cl	31.7	35.3	35.1	32.0	29.4	30.8	32.3	31.9
SiO_2	18	18	16	21	18	21	22	16
Extracto	3020	3250	3270	3080	2820	3140	3370	3300
Gasto	532	308	397	2043	884	548	425	421

Radicales	12/3	1/1	1/2	1/3	2/1	2/2	2/3	3/1
Ca	46.7	44.2	46.3	43.9	45.8	45.3	42.4	43.4
Mg	22.7	23.2	22.2	22.1	21.9	22.0	23.1	23.2
Na	30.6	32.6	31.5	34.0	32.3	32.7	34.5	33.4
CO_3	5.3	5.4	5.4	5.4	5.4	5.0	4.9	4.4
SO_4	62.5	59.7	61.7	60.5	62.2	50.7	58.9	61.9
Cl	32.2	34.9	32.9	34.1	32.4	34.3	36.2	33.7
SiO_2	11	16	16	14	16	16	15	15
Extracto	3120	3240	3200	3300	3240	3410	3540	3290
Gasto	581	403	494	320	384	236	186	323

Radicales	3/2	3/3	4/1	4/2	4/3	5/1	5/2	5/3
Ca	44.9	40.9	39.9	38.1	38.8	38.9	....	37.0
Mg	21.3	21.9	22.9	23.2	24.4	23.7	....	22.7
Na	33.8	37.2	37.2	38.7	36.8	37.4	....	40.3
CO_3	4.4	4.0	4.1	3.6	4.0	4.6	....	2.8
SO_4	61.9	57.7	57.0	56.8	56.8	56.8	....	56.5
Cl	33.7	38.3	38.9	39.6	39.2	38.6	....	40.7
SiO_2	15	15	15	18	19	20	....	26
Extracto	3490	3810	3770	3810	3820	3820	....	3740
Gasto	218	123	131	132	137	174	....	148

Radicales	6/1	6/2	6/3	7/1	7/2	7/3	8/1	8/2
Ca	37.8	39.5	40.2	42.0	42.7	39.0	40.6	32.0
Mg	22.5	22.5	22.8	23.4	22.4	22.3	21.6	22.2
Na	39.7	38.0	37.0	34.6	34.9	38.7	37.8	45.8
CO_3	3.7	2.9	3.5	5.0	5.1	4.4	2.8	2.6
SO_4	56.1	56.5	56.8	57.6	57.8	55.1	55.0	54.3
Cl	40.2	40.6	39.7	37.4	37.1	40.5	42.2	43.1
SiO_2	21	23	24	19	21	22	27	27
Extracto	3850	3730	3680	2820	2990	3630	4040	4230
Gasto	137	177	208	260	280	145	110	112

Radicales	8/3	9/1	9/2	9/3	Máx.	Mín.	Med.
Ca.	36.3	37.6	37.2	38.3	49.2	32.0	44.3
Mg	21.7	22.4	21.8	22.5	24.9	19.5	22.0
Na	42.0	40.0	40.9	39.2	45.8	30.1	33.7
CO_3	3.1	4.1	4.2	3.9	5.4	2.6	4.6
SO_4	54.3	55.3	54.5	56.0	65.2	54.3	60.6
Cl	42.6	40.6	41.3	40.1	43.1	29.4	34.8
SiO_2	24	22	22	20	27	11	19
Extracto	4180	4000	4140	3960	4230	2820	3300
Gasto	124	177	144	172	2043	110	326

Por el cuadro anterior y el diagrama correspondiente vemos lo siguiente: el extracto es siempre alto y corresponde a lo que hemos llamado aguas salobres, en efecto son impropias para beber y para riego, sólo en casos excepcionales y por muy corto tiempo pueden estas aguas

ser utilizadas; en este caso se nota bien la variedad recíproca de la cantidad de sólidos con el gasto, si bien es cierto que el mínimo de sales no coincide exactamente con la decena en que el gasto fué máximo, sino con la siguiente, esto se debe a que probablemente la lluvia ocurrió a fin de la decena y el agua de los días anteriores influyó sobre la salinidad de la muestra compuesta. Lo mismo acontece con el máximo de sales que coincide con la decena siguiente a la del gasto mínimo. Podemos observar que el carbónico disminuye cuando la concentración aumenta y esto no es sólo relativamente, sino aun de manera absoluta, lo que es debido a que la solubilidad del carbonato de calcio disminuye con la presencia de las otras sales y sobre todo con la del catión por la influencia del ión común. El radical sulfúrico está en cantidad preponderante sobre el cloro y es más abundante; mientras más diluídas son las agua mayor es la proporción de sulfúrico, lo que se debe a la limitada solubilidad del sulfato de calcio. Como puede verse en el diagrama los aniones siempre caen en el triángulo 6.

Los cationes preponderantes son el sodio y el calcio que están en proporciones casi iguales con ligera preponderancia del calcio y su proporción aumenta a medida que las aguas son más diluídas, el magnesio viene siempre en cantidades subordinadas. Por el diagrama vemos que los cationes caen en los campos 0, 2 y 3, la composición media de estas aguas cae casi en el punto en donde estos tres campos se unen.

Esta agua se puede clasificar como 06, 26 y 36.

Ahora haremos la comparación de las aguas de concentración máxima con las de mínima:

Radicales	Mínima	Máxima	Agua superficial
Ca	49.2	32.0	53.3
Mg	20.3	22.2	19.9
Na	30.5	45.8	26.8
CO_3	5.4	2.6	6.0
SO_4	65.2	54.3	67.8
Cl	29.4	43.1	26.2
SiO_2	18	27	17
Extracto	2820	4230	2620
Gasto	884	112	772

Aquí vemos que el agua de escurrimiento tiene una composición de cloruro de sodio y sulfato de calcio con un poco de sulfato de magnesio.

Por lo que hemos visto se deduce que las aguas de un cierto río en un lugar determinado, tienen algunos caracteres individuales en su composición química, los que hasta cierto punto los pueden diferenciar de otras. Que su composición varía con el gasto, el que, en general, un aumento en el gasto se traduce en una dilución en el agua y su quimismo varía poco; pero esto depende mucho de la influencia de sus afluentes, y mientras mayor sea el número de éstos, mayor será la variación dependiente del gasto de cada uno de los afluentes, por lo que

es que el agua de los grandes ríos es bastante parecida entre sí como lo veremos más adelante.

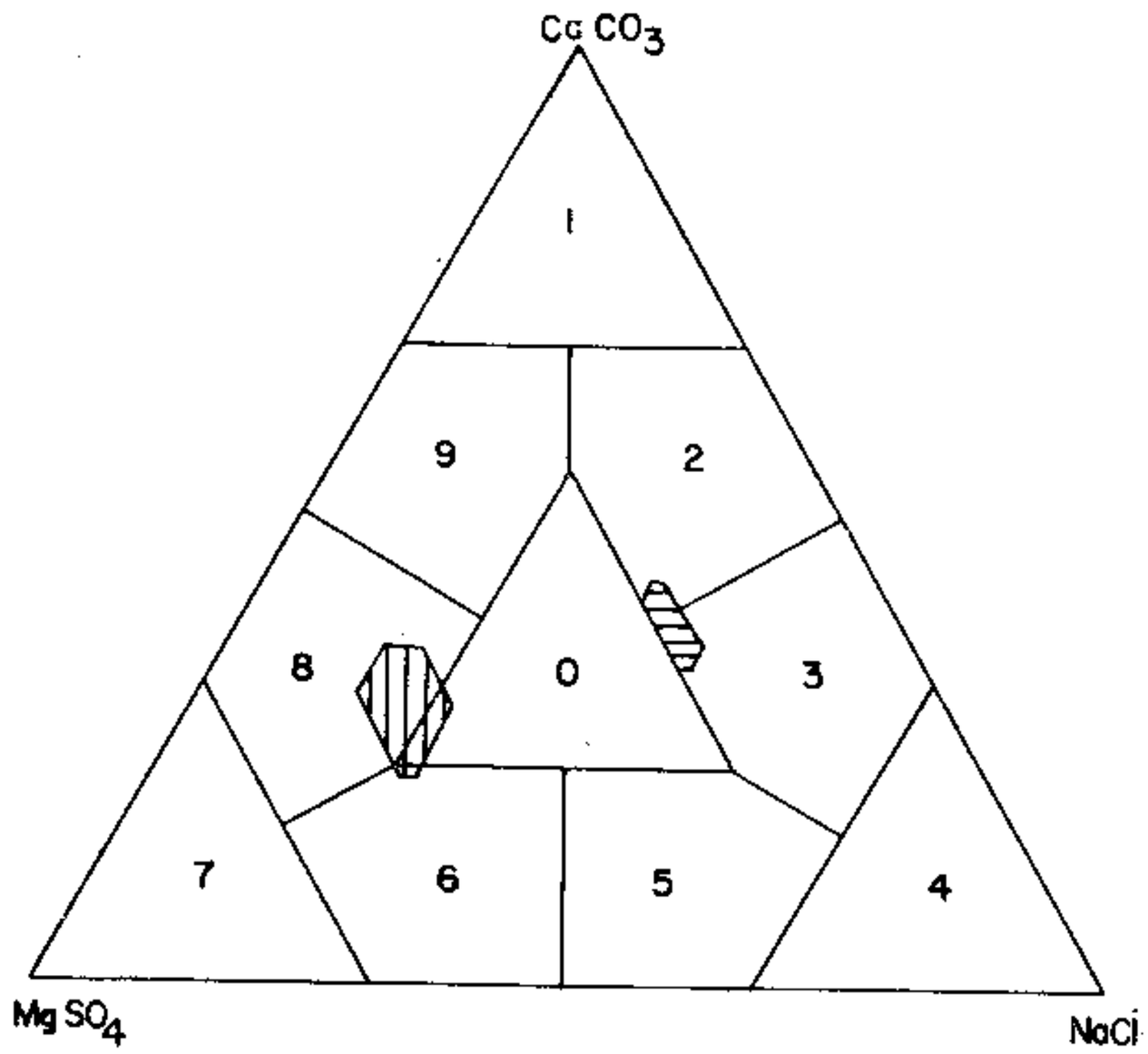
Me voy a permitir dar otro ejemplo de las variaciones anuales en la composición de las aguas de un río tomando como ejemplo el Río Colorado, muestreado en Bright Angel Creek, para el que he encontrado datos completos para el promedio de composición anual del agua, desde el año de 1926 hasta el de 1943 que son 18 años. La estación de muestreo está en el puente Kaibab a un cuarto de milla río arriba de Bright Angel Creek, a 11 millas por vereda de la aldea de Grand Canyon y a 267 millas río arriba de Boulder Dam. Su cuenca hasta este punto es de 357,000 kilómetros cuadrados. Datos tomados del boletín ya citado en las páginas 92, 160 y 161. (Ver **figura 5**).

Río Colorado en Bright Angel

Radicales	1926	1927	1928	1929	1930	1931	1932	1933
Ca	39.1	42.1	41.0	41.5	40.5	35.1	42.0	39.4
Mg	20.5	19.8	22.5	21.2	21.3	21.1	19.8	20.6
Na	40.4	38.1	36.5	37.3	38.2	43.8	38.2	40.0
CO_3	31.0	29.2	33.4	30.4	28.9	25.0	33.3	28.8
SO_4	49.9	53.9	49.0	53.9	53.9	51.2	48.5	50.3
Cl	19.1	16.9	17.6	15.7	17.2	23.8	18.2	20.9
SiO_2	19	17	17	18	16	13	13	13
Extracto	523	569	491	555	622	813	531	635
Gasto	19900	23800	21500	26800	18500	9280	22000	13800

Radicales	1934	1935	1936	1937	1938	1939	1940	1941
Ca	33.8	40.7	43.1	41.3	42.7	39.1	37.5	43.0
Mg	20.7	19.4	19.6	20.4	20.3	21.2	20.8	19.7
Na	45.5	39.9	37.3	38.3	37.0	39.7	41.7	37.3
CO_3	21.9	31.7	31.8	31.8	35.3	30.1	27.0	34.6
SO_4	52.8	46.4	49.6	49.8	47.3	49.2	50.6	48.6
Cl	25.3	21.9	18.6	18.4	17.4	20.7	22.4	16.8
SiO_2	15	14	16	12	14	17	15	15
Extracto	960	559	591	610	538	662	750	561
Gasto	6431	14110	16970	17140	21590	13290	10240	23400

Radicales	1942	Máximo	Mínimo
Ca	40.7	43.1	33.8
Mg	22.3	22.5	19.4
Na	37.0	45.5	36.5
CO_3	30.8	35.3	21.9
SO_4	51.9	53.9	46.4
Cl	17.3	25.3	15.7
SiO_2	13	19	12
Extracto	523	960	491
Gasto	23840	26800	6431



Rio Calorado. En Bright Angel Creek. Variación anual.

Figura No. 5

Por el cuadro anterior y por la gráfica correspondiente, puede verse que el agua de un mismo río conserva sus características dentro de ciertos límites y que éstas son más constantes mientras mayor sea el tiempo en que se hace el promedio. En el caso presente vemos que las variaciones en la composición de las aguas son relativamente pequeñas, en términos generales son menores que las que se producen en un río durante un año hidrológico. El ejemplo presentado no es de los más típicos para demostrar la constancia en composición de una agua, porque se trata de una cuenca muy grande y a este río contribuyen otras muchas corrientes que provienen de distritos muy diversos, tanto desde el punto de vista geológico como del climático y cada una de ellas contribuye con su aportación según sus características; pero de todas maneras se nota una constancia bastante marcada.

Por lo anterior, se ve que la salinidad del agua de las corrientes está formada por una parte que es la que proviene de los manantiales y que tiene una composición relativamente constante, muy variada de acuerdo con las condiciones en que se forma el manantial y la otra que proviene del agua de lluvia con las sustancias que puede disolver de la superficie del suelo.

Ya hemos visto que la primera parte resulta una solución casi saturada de las sustancias solubles de la roca por donde pasa; que las rocas cristalinas y entre las rocas sedimentarias, las areniscas, que son muy poco solubles en el agua, tienen principalmente calcio que es el elemento más soluble de estas rocas, tanto en los silicatos, como en los carbonatos, que pueden estar en cantidades más o menos pequeñas por precipitación de aguas anteriores y que este elemento se disuelve merced al ácido carbónico que tiene en disolución y que es el elemento más abundante, relativamente, en el agua de lluvia; por esto tenemos en general la preponderancia del calcio y el carbónico en estas aguas. El magnesio, que sólo parte del que contienen los silicatos es soluble en el agua carbonatada viene en segundo lugar; y aquí tenemos también la influencia que este elemento tiene sobre la sílice, por lo cual aunque este compuesto está ampliamente contenido en las rocas, su cantidad al estado de disolución es bastante pequeña y casi independiente de la salinidad total del agua. El sulfúrico proviene de los sulfuros contenidos en las rocas que se oxidan con el oxígeno disuelto en el agua, como la cantidad de sulfuros que contienen los rocas cristalinas es generalmente pequeña, poco tienen en solución. El sodio y el potasio provienen en gran parte del agua de la lluvia, pero los feldespatos de las rocas contribuyen de una manera apreciable a aumentar la cantidad de estos elementos en las aguas y esto es más notable en el sodio que en el potasio, que sólo parte es fácilmente soluble en el agua. El cloro casi en su totalidad proviene del agua de lluvia, por lo cual se encuentra que este elemento es generalmente insuficiente para saturar el sodio y potasio, y con frecuencia estos metales no están saturados ni por el cloro y sulfúrico unidos.

Si las aguas provienen de rocas volcánicas recientes que contienen una gran cantidad de material vítreo y que éste es relativamente solu-

ble en el agua, el residuo o extracto aumenta y esto es debido á que hay disolución de silicatos alcalinos, por lo cual estas aguas son relativamente ricas en sodio y en potasio; algunas veces hay una aportación de cloro que probablemente viene como cloruro de sodio en las partes brechoides de estas rocas, pues este es uno de los constituyentes de los sublimados volcánicos. El azufre, bajo la forma de sulfúrico, no aumenta de una manera notable, por lo cual en este tipo de aguas es donde el cloro y el sulfúrico no son suficientes a saturar el cloro y potasio y a pesar del magnesio que contienen, mantienen una cantidad mayor de sílice en solución que en aguas en donde esto no acontece.

Las que provienen de rocas sedimentarias, no areniscas, son la de caliza que contienen una cantidad grande de carbonato de calcio disuelto a favor del CO_2, pero como la solubilidad de este gas está limitada a unas 300 p.p.m., con lo que el calcio disuelto por este concepto puede llegar a 100; pero con frecuencia las calizas contienen cantidades más o menos grandes de pirita, la que oxidada da lugar a la formación de sulfatos, de aquí que la cantidad de sulfúrico aumente de manera considerable, aunque la solubilidad del sulfato de calcio tiene un límite aproximado de unas 2,500 p.p.m. de las cuales unas 700 corresponden a Ca y 1,800 a SO_4, que forman el límite en que estos dos radicales pueden coexistir en una agua, en tal forma que si uno de ellos aumenta el otro tiene que disminuir. Si la roca es una lutita, que está formada por arcillas que son minerales muy poco solubles, pero que tienen la propiedad de retener algunos iones y soltar otros, propiedad que se conoce con el nombre de cambio de bases, pueden modificar la composición del agua aunque sin influir mucho sobre el extracto; pero con frecuencia contienen pirita, la que fácilmente se oxida y da sulfatos y también puede contener sales solubles y pueden dar lugar a aguas muy salobres, como lo discutiremos más adelante. Las lutitas que contienen sustancias solubles sólo las pueden retener cuando están abajo del nivel de circulación de las aguas, pues de otra manera las pierden en un tiempo geológicamente corto. Lo mismo puede decirse de las lavas en las que el residuo insoluble se torna criptocristalino y en este estado se asemejan mucho en su solubilidad a las rocas cristalinas.

Por lo que se refiere a la otra parte del agua de las corrientes y proviene del escurrimiento superficial y que es la que forma las crecientes, está formada principalmente por el agua de lluvia que como tiene poco extracto su efecto es de diluyente, pero en la superficie del suelo, por la acción de la capilaridad, se acumulan sales solubles entre las que predominan los carbonatos y sulfatos de calcio y magnesio, muchas veces acompañados de sales alcalinas y materias orgánicas; estas sustancias son disueltas en mayor o menor cantidad, dependiendo de las condiciones del suelo y van a modificar la composición de las aguas de los manantiales y produciendo las variaciones en la composición del agua del río, de donde provienen las variaciones que ya hemos anotado en los ejemplos anteriores.

A lo largo del curso del río, si éste no recibe agua de lluvia su tendencia es a aumentar su concentración, pero como la solubilidad del carbonato de calcio depende de la del gas carbónico y ésta es prácticamente constante o más bien tiende a disminuir por el consumo que de este gas hacen las plantas acuáticas, el carbonato de calcio se mantiene constante o con tendencia a disminuir en cantidad absoluta; pero como los otros compuestos no se precipitan, su tendencia es a disminuir en proporción relativa. El magnesio, que forma sales bastante solubles, tiende con el sodio y el potasio a acumularse en las aguas aumentando su proporción relativa y la cantidad absoluta de su extracto; pero como el magnesio tiene influencia sobre la sílice, la cantidad de este último compuesto permanece constante y aunque el magnesio, que casi siempre está en proporción muy superior a la de la sílice, tiende a concentrarse pero en menos proporción que el sodio y el potasio, por lo cual la relación de magnesio a álcalis tiende a disminuir. Con la avenida del escurrimiento superficial del suelo la composición de las aguas se modifica, con el contenido de sales de éstas, las que están notablemente influenciadas por el clima de la región de donde proceden; en clima lluvioso lo que el agua de lluvia disuelve es sólo carbonato de calcio, pero en los climas áridos la cantidad de sales de sodio y magnesio es o puede ser notable.

Los ríos, a medida que aumentan su área de cuenca, su composición se vuelve más compleja porque cada afluente contribuye al quimismo del agua resultante con el suyo propio, de manera que al final resulta una agua que contiene la resultante de todas las aguas individuales. Los ríos muy grandes como el Mississippi, Amazonas, Nilo, etc., su composición es muy parecida.

Hasta aquí, sólo he hablado de seis de los iones que se encuentran en las aguas y de la sílice, ahora vamos a ocuparnos de algunos otros radicales que se encuentran en menor proporción y que se han considerado en conjunto con los de mayor abundancia.

El Potasio, que se ha considerado junto con el sodio y al cual en solución es muy semejante, lo que justifica en considerarlos como un solo elemento, existe siempre en las aguas en cantidad subordinada. Ya hemos dicho que los silicatos ceden con mayor facilidad su sodio que su potasio; pero de este último hay una parte que ceden con la misma facilidad que el sodio. En la litósfera la relación ponderal de sodio a potasio es según Clarke de 1.012 que corresponde a una relación estoiquiométrica de 1.72. En algunas aguas que nacen de regiones de rocas cristalinas, sobre todo de rocas graníticas y que tienen muy poco extracto, la relación estoiquiométrica es siempre mayor de 2, pero no notablemente, lo que es probablemente debido a la poca sosa del agua de lluvia; pero por lo general se encuentra una relación mucho mayor, lo que es debido a que las sales de sodio se acumulan en la superficie del suelo, lo que no hacen las de potasio que son mucho más solubles y por lo tanto se encuentran relaciones mayores de algunas decenas, como puede verse en aguas que tienen un extracto alto. Tomando los datos de Clarke en la páginas 116 tenemos:

(Para reducir relaciones ponerales a estoiquiométricas se multiplica el número por 1.70).

CONTINENTE	PROPORCION SODIO A POTASIO	
	Estoiquiométrica	Poneral
América del Norte	7.20	4.23
América del Sur	4.38	2.58
Europa	2.67	1.57
Asia	5.10	3.02
Africa	3.62	2.08
Promedio	4.67	2.73

Por los datos anteriores vemos que en las aguas hay una marcada preponderancia del sodio sobre el potasio.

Entre los elementos relativamente comunes en las aguas encontramos el radical nítrico que en nuestros cálculos siempre lo hemos incluído con el cloro. La razón que para asimilarlo al cloro hemos tenido es que se trata de un radical que como el cloro, en las condiciones en que se encuentran en las aguas, están completamente disociados, que ambos son monovalentes y que en la clasificación de Palmer, por ejemplo, se le llama ácido fuerte. Pero a diferencia del cloro este radical se reduce con relativa facilidad a ácido nitroso, ácido que tiene una constante de disociación de 4×10^{-4}, pH 3.40, que lo coloca en una posición intermedia entre los ácidos fuertes y los débiles; en un estado mayor de reducción se transforma en nitrógeno elemental N_2, compuesto covalente y por lo tanto sin constante de disociación iónica y aun puede pasar a amoníaco que ya tiene un pH de 9.25, lo que produce un ligero cambio en el balance iónico, pero como la cantidad de este radical es casi siempre pequeña, no son de importancia.

Este radical proviene en parte de la atmósfera en donde ya hemos dicho que se forma por las descargas eléctricas y en otra parte por la oxidación de las materias orgánicas nitrogenadas y pertenece a la biósfera. Sobre este punto insistiremos al llegar a su lugar.

Su cantidad varía entre unos cuantos centésimos de p.p.m. a unas dos o tres, límite que muy raras veces excede tanto, que cuando esto pasa hay lugar a tener muy serias sospechas sobre el trabajo del analista. Pero como la cantidad de cloro que existe en las aguas con frecuencia es también pequeña, su influencia relativa en lo que hemos llamado el porciento de los valores de reacción, puede ser de importancia, este es uno de los puntos flacos del método propuesto.

El *fluor* también se encuentra siempre en cantidades semejantes a las que se han descrito para el nítrico, pero generalmente menores. Este elemento es más común en las aguas que provienen de regiones de rocas neo-volcánicas. Su cantidad está limitada a la solubilidad del CaF_2 en el agua que es del orden de 16 p.p.m. por lo cual el fluor no puede pasar de unas 8, pero es rarísimo que llegue a este límite. La determinación de este elemento ha tenido importancia porque se ha

descubierto que tanto una deficiencia como un aumento en las aguas potables tiene influencia sobre la calidad de los dientes. Se incluye en los cálculos con el cloro, que son del mismo grupo, sólo que el acido fluorhídrico tiene pH mayor que el clorhídrico y es del orden del ácido nitroso.

En los últimos tiempos se ha descubierto que el boro es un elemento bastante común en las aguas, sobre todo en las que provienen de terrenos de rocas neo-volcánicas, su cantidad es siempre pequeña y parece no concentrarse en las soluciones residuales, a menos de que el calcio desaparezca, por lo cual la solubilidad del bórico está limitada a la solubilidad del borato de calcio, posiblemente de la colemanita ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$). Este elemento representa bajo la forma del radical metabórico BO_2^{--}, que puede considerarse como el resultado de una primera anhidrización del ácido ortobórico $B(OH)_3$; pero este ácido por anhidrizaciones parciales forma varios compuestos, uno de los cuales es el tetrabórico que se encuentra en el bórax ($Na_2B_4O_7.\ 10(H_2O)$. El radical tetrabórico $B_4O_7^{--}$ es divalente y puede considerarse como un ión ácido derivado del metabórico:

$$4BO_2^{--} + 2H^+ <-> B_2O_7^{--} + H_2O$$

que es una relación muy semejante a la que existe entre el carbónico y el bicarbónico:

$$2CO_3^{--} + 2H^+ <-> 2HCO_3^{-}$$

En algunos de los análisis de las aguas con frecuencia se ve que el boro se forma como el radical tetrabórico o en combinación hipotética como bórax. El radical metabórico es un ácido débil y podría incluirse como el carbónico, pero en la generalidad de los casos este radical no se determina o si esto se ha hecho, se encuentra en tan pequeña cantidad, sobre todo con relación al carbónico, que no influye en el método de representación que se ha propuesto.

En las aguas con frecuencia se encuentra una cantidad de fierro, bajo la forma de fierro férrico que sólo llega a unos centésimos de p.p.m., éste está disuelto en forma de un complejo con la materia orgánica, y no lo hemos tomado en consideración.

Con respecto a los hidróxidos de fierro y aluminio que generalmente se dice existen en las aguas, no parece que estén en forma de verdadera solución, si su pH no es inferior a 4; más bien, como ya se ha hecho notar, esto es debido a arcilla en suspensión coloidal en tamaños ultramicroscópicos.

Para terminar este capítulo vamos a dar los cálculos que trae Clarke en la página 116 de su obra, sobre la composición media de las sales que los ríos llevan al mar. Para cálculo de estos promedios se tomaron los análisis existentes hasta esta fecha, como por 1910, y con ellos se calculó la composición media por continentes. Para los Estados Unidos de América hay muy buenos datos y los promedios pueden ser de mucha confianza, lo mismo pasa para Europa, pero para los otros continentes los datos no son lo suficientemente numerosos para poder tomar promedios que representen exactamente las condiciones que allí

prevalecen; pero en lo general los resultados que aquí se expresan representan bien lo que pasa con la denudación química y del aporte de sales que los ríos llevan al mar.

Vamos a dar el cuadro de Clarke y después los resultados en porciento de iones, en la forma acostumbrada:

	1	2	3	4	5	6
Ca	19.36	18.92	23.19	21.23	19.00	20.39
Mg	4.87	2.59	2.35	3.42	2.68	3.41
Na	7.46	5.03	4.32	5.98	4.90	5.79
K	1.77	1.95	2.75	1.98	2.35	2.12
CO_3	33.40	32.48	39.98	36.61	32.75	35.15
SO_4	15.31	8.04	11.97	13.03	8.67	12.14
Cl	7.44	5.75	3.44	5.30	5.66	5.68
NO_3	1.15	.62	.90	.98	.58	.90
$(Fe, Al)_2O_3$	.64	5.74	2.40	1.96	5.52	2.75
SiO_2	8.60	18.88	3.70	9.51	17.89	11.67
	En porciento de iones					
Ca	55.7	66.2	71.7	64.1	66.2	63.2
Mg	23.0	14.9	12.0	17.0	15.3	17.4
Na	21.3	18.9	16.3	18.9	18.5	19.4
CO_3	67.1	76.2	78.7	73.7	75.7	73.1
SO_4	19.2	11.7	14.7	16.3	12.6	15.8
Cl	13.7	12.1	6.6	10.0	11.7	11.1
Clase	99	21	11	21	21	21

Estas aguas son los promedios tomados de los siguientes continentes:

Análisis	Continente	Area	Toneladas por Km_2
1	América del Norte	15.540,000	27.7
2	América del Sur	10.360,000	17.5
3	Europa	7.700,000	35.0
4	Asia	18.130,000	29.4
5	Africa	20.720,000	15.4
6	Conjunto	72.520,000	23.9

En el cuadro anterior se ha calculado el área de cada uno de los continentes y la cantidad de sólidos disueltos que traen sus aguas. Las áreas son kilómetros cuadrados y los sólidos toneladas métricas por kilómetro cuadrado, por año.

Por los datos anteriores se ve que el agua de los ríos está continuamente llevando hacia el mar sustancias que en gran parte provienen de la litósfera, al llegar al mar algunas de ellas se precipitan y otras tienden a acumularse aumentando la concentración de las sales marinas; pero esto será discutido más adelante.

Si se examina la composición de las sales que van en solución en los ríos, se advierte que el catión predominante es el calcio y que

el sodio y el magnesio vienen en proporciones parecidas. De los aniones tenemos como preponderante al carbónico y el sulfúrico y cloro en proporciones semejantes, pero con marcada tendencia al predominio sulfúrico y éste es más notable si se tiene en cuenta que el radical nítrico se ha incluído en cloro. De lo anterior se deduce que la mayor parte del cloro es cíclico, en cambio el sodio en gran parte proviene de la litósfera y el carbónico de la atmósfera. Por lo tanto el resultado que hemos dado para la cantidad de sustancias que el agua lleva de las continentes al mar, al estado de solución, debe corregirse en parte por el cloro y sodio de origen cíclico y por el carbónico atmosférico. Si todo el cloro en el promedio se calcula como NaCl resulta 9.36% del que probablemente no menos de las dos terceras partes es de origen marino, de manera que para calcular el desgaste de los continentes al número dado le tenemos que restar las dos terceras partes de esta cantidad o sea el 6.24%. Con respecto al CO_3 ya hemos dicho que en gran parte es atmosférico, de manera que también le restaremos las dos terceras partes del CO_3 como derivado de la atmósfera. El CO_3 es 35.15% que representa el 25.77 de CO_2 cuyos dos tercios es 17.18%, lo que añadido al número encontrado anteriormente nos da 23.42% o aproximadamente la cuarta parte lo que tenemos que deducir de las 23.9 toneladas por kilómetro cuadrado y por año, que representa aproximadamente la acción disolvente de las aguas sobre los continentes y en este caso el número anterior se nos reduce a 17.9 toneladas o en números enteros a 18. Si el área en conjunto de los continentes incluyendo las islas se calcula en 149 millones de kilómetros cuadrados, la cantidad de sustancia soluble con que la tierra contribuye al mar es del orden de 2,680 millones de tonaladas por año.

Sólo nos resta discutir la materia orgánica en las aguas de los ríos, pero esto se tratará en la biósfera.

HIDROSFERA

CAPITULO III

En el capítulo II nos hemos dedicado a las aguas dulces, que como ya dijimos antes, *son aquellas cuyo extracto es menor de* 1000 partes por millón. Hemos visto que en este tipo se encuentran las aguas de la mayor parte de los ríos y de las lagunas que tienen salida, aunque algunas veces estas aguas pueden exceder de este límite. En este grupo se encuentran igualmente las aguas de los manantiales freáticos y las de los pozos que sólo alcanzan este nivel.

En este tercer capítulo se tratará de las aguas que se han clasificado como salobres y que son aquellas que contienen más de mil partes por millón y menos que las aguas de los océanos. Por supuesto que esta clasificación no debe ser demasiado rigurosa, pues aquí *trataremos también algunas* aguas cuya salinidad es mayor que la del mar, pero que geológicamente pertenecen a este grupo.

Aquí nos ocuparemos de las llamadas aguas minerales que si bien es cierto, que en rigor todas las aguas son minerales, bajo esta designación se han incluído aquellas aguas que provienen de manantiales o pozos que, por su mucha *salinidad, o por su composición más o menos* anormal, con respecto a las de las aguas dulces, no pueden caer dentro de esta última denominación.

Como decía anteriormente, estas aguas provienen de manantiales o pozos que cortan formaciones en donde ha habido acumulaciones de sustancias salinas o que provienen de aguas *juveniles, generalmente* termales y que son los últimos testigos del volcanismo; también se encuentran en algunos ríos y en terrenos de drenaje deficiente en donde las aguas dulces pueden concentrarse.

Estas aguas aunque muy frecuentes de encontrarse, son siempre de poco gasto y su existencia es más o menos efímera; la mayor parte de ellas van a contribuir al caudal de los ríos en donde se diluyen y pierden su identidad.

Para demostrar cómo una agua dulce por concentración puede transformarse en una agua salobre, voy a tomar un ejemplo de una agua de un río y que será la del Río Colorado, que es el promedio de la composición del agua de este río, tomada del promedio de *los análisis de muestras recogidas* diariamente durante el año hidrológico 1942-43, del 1o. de octubre de 1942 al 30 de septiembre de 1943, la estación de muestreo estaba situada en la planta hidroeléctrica de Shoshone, en Glenwood Springs, Colorado. Tomado del *Water-Supply* Paper 970 de la United States Geological Survey, 1945.

Elemento	p.p.m.	Valores de reacción	
SiO_2	11	.183	
Fe	0.06		
Ca	40	1.986	
Mg	9.0	.735	
Na	33	1.425	
K	2.2	.056	4.202
CO_3	49	1.635	
SO_4	63	1.321	
Cl	43	1.220	
F	0.2	.010	
NO_3	0.7	.011	
BO_2	0.2	.005	4.202
Extracto	251		
Gasto	2455 pies/seg. o sea 69520 l/s		

En el trabajo original el carbónico se encuentra expresado como radical bicarbónico y da la cifra de 99 p.p.m., pero aquí se ha cambiado por el radical CO_3——, y que como ya se ha dicho antes, es la forma en que lo buscaremos, para que la suma de los elementos determinados concuerde con el extracto seco, que aquí da 251 la suma y éste es el número que se encuentra en el informe, que si se hace la suma de los elementos tal y como están informados ésta resulta de 301.

Los valores de reacción ya han sido corregidos para hacer que el agua sea eléctricamente neutra. Con los datos originales la suma de los cationes es 4.231 y la de los aniones 4.172, una diferencia de 0.059, que es perfectamente admisible.

Ahora voy a suponer que esta agua se concentra en pasos sucesivos y tomaré cinco de ellos, el primero se supone que se han evaporado las nueve décimas partes del agua, con lo que la concentración en sales debería subir de uno a diez, en el segundo 19; 29, 39 y 49 en los otros, lo que representa una concentración 10, 20, 30, 40 y 50 veces mayor.

Al concentrar el agua nos encontramos que por lo menos, parte del ión calcio está en solución debido al gas carbónico disuelto en el agua y que le aumenta algo la concentración del ión hidrógeno, como el gas carbónico está en equilibrio con el que se encuentra en la atmósfera, es claro que sólo se concentrará hasta un determinado límite y más allá se precipitará el calcio en la forma de carbonato, quedando disuelto sólo el que corresponde a la cantidad de carbónico en solución; esta cantidad es muy variable, depende de la temperatura del agua, de las condiciones y abundancia de las plantas acuáticas; pero podemos poner un límite superior que es de 150 p.p.m., que corresponde a 3.00 miliequivalentes, este número será el que adoptemos para los cálculos.

Con respecto al silicio, éste forma un equilibrio entre la cantidad del magnesio, los álcalis y el carbónico, por lo cual su concentración es poco variable y si se trata de concentrar el agua que lo contiene éste se precipitará, bajo la forma de un silicato básico de magnesio $(MgOH)_2SiO_3$, que es más o menos la composición del mineral que se llama espuma de mar y que también se forma en las incrustaciones de las calderas. Ciertamente que parte de la sílice se puede precipitar bajo la forma de ópalo, pero la mayor parte lo hará bajo la forma del silicato anteriormente mencionado. Por tanto en los cálculos suponemos que la concentración del SiO_2 permanece constante y le descontaremos al magnesio una cantidad al doble del peso formal del sílice.

Si el radical carbónico tiene un valor de reacción mayor que el del calcio, es claro que casi todo el calcio se precipitará como carbonato, pero si éste es mayor, el calcio se irá concentrando hasta llegar al límite de la solubilidad del sulfato de calcio que es a la temperatura ordinaria de 2100 p.p.m. de $CaSO_4$ con un valor de reacción de 30.88, límite del cual no podrá pasar el calcio si es que su valor de reacción es menor que el del sulfúrico, en caso contrario el que no podrá aumentar será el del sulfúrico; por lo tanto la solubilidad del sulfato de calcio establece otro límite en la concentración.

Con respecto a los elementos que se encuentran en pequeñas cantidades en el análisis tenemos: el fierro se encuentra disuelto en favor de la materia orgánica que siempre se encuentra en las aguas de los ríos y que va en solución en la forma férrica y como ión complejo, según mi modo de pensar, a modo de una función alcohólica de orden superior, como se ve en el ácido tártrico, ácido cítrico, azúcares, etc., de estas soluciones no es precipitado el hidróxido de fierro por el amoníaco; pero que contienen fierro se demuestra tratando una muestra del agua por un poco de ácido sulfúrico o clorhídrico y se le agrega un poco de tiocianato de potasio o amonio y si en el agua se coloca un tubo de Nessler se ve si no una coloración roja, por lo menos un color amarillo rojizo, en vista de lo anterior no se tendrá en cuenta la pequeña cantidad de fierro.

Por lo que se refiere al nítrico, este radical es utilizado por la vegetación y desaparece totalmente, por lo cual no se toma en cuenta en los cálculos de las variaciones en la concentración. El fluor no puede pasar de la solubilidad límite del CaF_2 que es de 16 p.p.m. con un valor de reacción de 0.410; pero en lo general la concentración de este elemento es algo menor debido a que el F es isomorfo con el OH y entran en parte bajo la forma de ión FMg^{-}, isomorfo con el $OHMg^{+}$ y que ya hemos visto que se precipita como silicatos; de cualquier manera tomaremos este límite. El BO_2 tiene también su límite en presencia de calcio y es la solubilidad de la colemanita que es de 2540 p.p.m. de $Ca(BO_2)_2$ con un valor de reacción de 40.968; en ausencia de calcio el límite es más alto de lo que aquí tenemos que considerar.

Teniendo en cuenta lo anterior hemos calculado cuál sería la concentración de estos elementos cuando se haya evaporado una cantidad

de agua, como las que se han descrito. Es decir que el extracto teóricamente sería de 10, 20, 30 40 y 50 veces mayor y tendremos en p.p.m.

	Original	10	20	30	40	50
SiO_2	11	11	11	11	11	11
Ca	40	194	335	476	618	618
Mg	9	49	94	139	184	229
Na	33	328	656	983	1311	1639
K	2.2	22	44	66	88	110
CO_3	49	90	90	90	90	90
SO_4	63	634	1268	1902	2536	2836
Cl	43	433	866	1299	1732	2165
NO_3	0.7	...	...	....	....	....
F	0.2	2	4	6	8	8
BO_2	0.2	2	4	6	8	10
Extracto	251	1765	3372	4978	6586	7716

Por lo anterior vemos cómo da una agua dulce, por concentración, se puede obtener una agua salobre y si nos fijamos en estos resultados y los comparamos con los que se han consignado anteriormente sobre aguas del Río Pecos, no podemos menos de notar la semejanza.

En el cuadro siguiente voy a dar los mismos análisis, pero expresados en porciento de sólidos totales:

	Original	10	20	30	40	50
SiO_2	4.39	.63	.33	.22	.17	.14
Ca	15.96	11.05	9.94	9.56	9.39	8.00
Mg	3.59	2.79	2.79	2.79	2.79	2.97
Na	13.17	18.12	19.45	19.75	19.90	21.24
K	.88	1.25	1.31	1.33	1.34	1.43
CO_3	19.55	5.13	2.64	1.79	1.37	1.17
SO_4	25.14	36.13	37.61	38.21	38.50	36.75
Cl	17.16	24.68	25.69	26.11	26.30	28.06
F	.08	.11	.12	.12	.12	.11
BO_2	.08	.11	.12	.12	.12	.13

Por el estudio de estos cuadros vemos que el silicio se mantiene constante en cantidad absoluta o por lo menos con muy poca variación, siempre que haya una cantidad apreciable de magnesio. El calcio va aumentando en su cantidad relativa, hasta llegar a un límite que está dado por la solubilidad del sulfato de calcio y en su cantidad relativa va aumentando hasta que se forma el yeso en donde comienza a disminuir. El magnesio aumenta en cantidad absoluta y en cantidad relativa se mantiene aproximadamente constante, este valor depende de las cantidades relativas del sílice y magnesio en el agua original. El sodio y el potasio aumentan tanto absoluta como relativamente, tendiendo a un límite que está dado por la solubilidad de las sales de los metales alcalinos y de sus sales dobles, pero éste nunca se alcanza en las

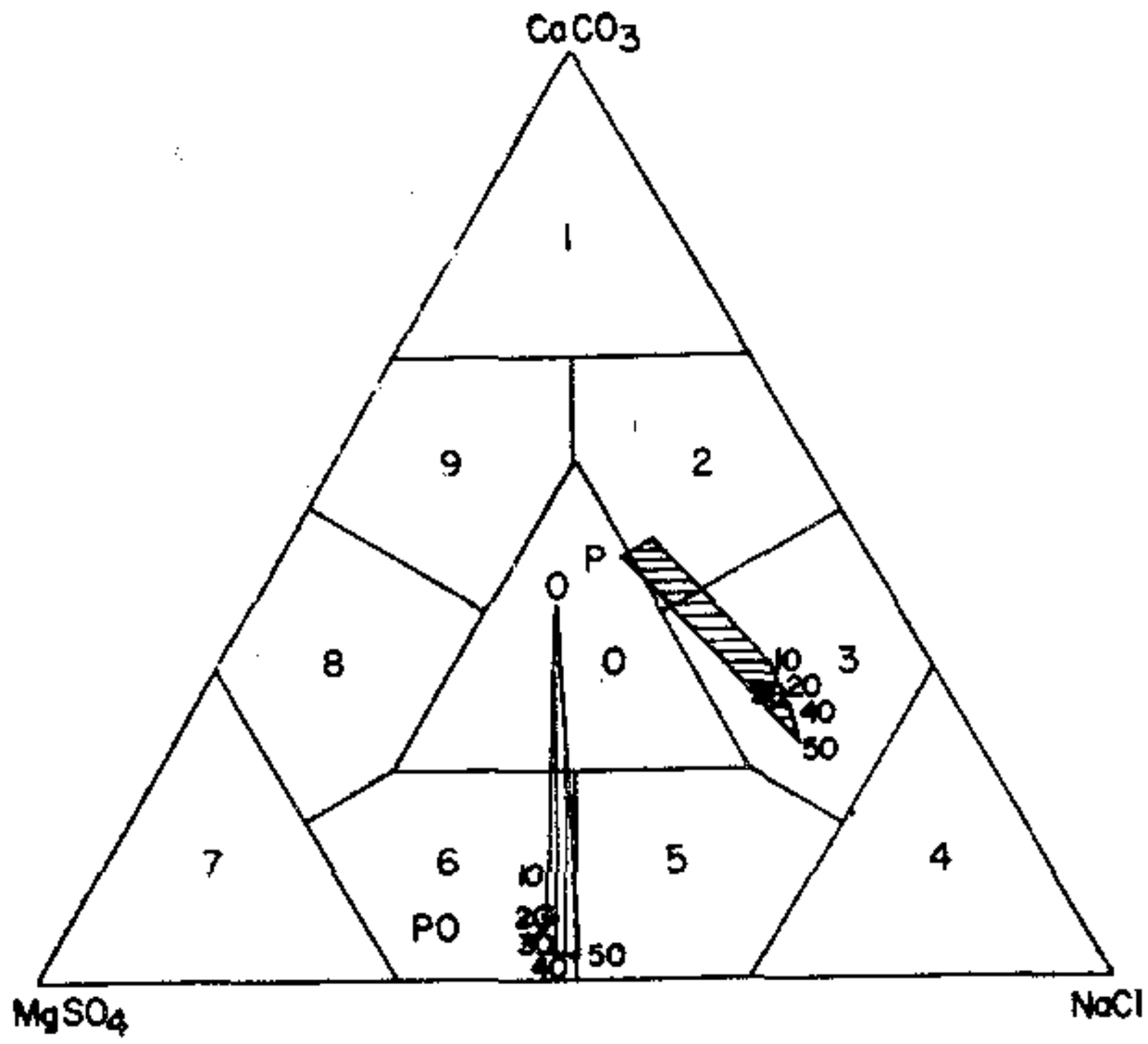
aguas de la concentración de que por ahora nos estamos ocupando Pasando a los aniones tenemos: que el CO_3 tiene un límite en su cantidad absoluta, siempre que haya una cantidad suficiente de calcio y si no hay calcio entonces viene la disminución del magnesio; pero en caso de que estos dos elementos falten, la cantidad absoluta puede aumentar; con respecto a la cantidad relativa se va disminuyendo aunque puede aumentar, pero *sólo en el caso de que no exista ni calcio* ni magnesio. El sulfúrico va en aumento si su valor de reacción es mayor del de calcio, en el caso contrario éste se mantiene constante; con respecto al valor relativo tenemos que el sulfúrico va aumentando, hasta el punto en donde se precipita yeso que es cuando se produce una disminución brusca para luego seguir en aumento progresivo; el cloro, como el sodio y el potasio van siempre en aumento tanto en su cantidad absoluta como en la relativa. El fluor se encuentra siempre en cantidades muy pequeñas y no puede aumentar mucho por la poca solubilidad de la fluorita y su tendencia a reemplazar al oxhidrilo en los silicatos. El boro tiende a aumentar.

En el cuadro siguiente se encuentran estos mismos análisis en el diagrama triangular en la forma que ya se ha descrito anteriormente y para comparación se pone el análisis de las aguas del río Pecos, que se ha dado en la página 19 de este trabajo:

	Original	10	20	30	40	50	Pecos
Ca	47.3	33.9	31.0	30.0	29.3	24.9	44.3
Mg	17.5	14.2	14.3	14.2	14.4	15.2	22.0
Na	35.2	51.9	54.7	55.8	56.3	59.9	33.7
CO_3	39.3	10.7	5.7	4.0	3.0	2.6	4.6
SO_4	31.4	46.2	48.8	49.7	50.2	47.8	60.6
Cl	29.3	43.1	45.5	46.3	46.8	49.6	34.8
Extracto	251	1765	3372	4978	6586	7716	3300

Los datos contenidos en este cuadro se han puesto en el diagraba triangular, en donde se pueden estudiar las relaciones entre los elementos *principales. (Véase figura No. 6).*

La concentración de las aguas dulces puede producirse en las aguas superficiales, si las condiciones del clima y la topografía de la región lo permiten. También puede producirse en el subsuelo, por la evaporación del agua en la superficie del suelo y que esta evaporación se hace a través de las aberturas capilares entre los granos que forman la regolita; en las regiones desérticas es muy común encontrar a una profundidad más o menos grande, una capa bastante salada. Aun en climas menos secos, sólo con precipitación moderada y estaciones bien definidas, se encuentra la zona de la precipitación del carbonato de calcio, que es lo que conocemos por caliche; al que también se le ha llamado *calcisaxeum* en el Congreso de Suelo de la Villa de Meoqui. En otros casos se encuentra un extracto de sílice que le llaman *sicesareum* y en algunos casos se encuentran mantos que contienen cristales de yeso.



Variación en la composición de las sales de una agua con su concentración.

Los números indican la concentración y P la composición del agua del Rio Pecos, para comparación.

Cationes

Aniones

Figura No. 6

La concentración de la sal también puede producirse por filtratración, aunque este procedimiento aun no está bien estudiado y sólo se ha vislumbrado; pero sucede que si de una formación se extrae agua, ésta tiene una cierta salinidad, si el gasto se aumenta, por ejemplo por medio del bombeo el agua resulta menos salada, lo cual significa que esta sal se ha quedado dentro de la formación. También es un hecho bien observado que si en un corte *se mide la salinidad del agua* contenida en las formaciones, las más permeables contienen menos cantidad de sales. No todos los iones caminan con la misma facilidad, pues ya hemos visto, por experimentos que hemos hecho, que si se filtra agua conteniendo cloruros y carbonatos de sodio, los cloruros vienen primero y los carbonatos después; por lo cual las sales que se quedan en las formaciones contienen mayor proporción de carbonato que de cloruro.

En la explotación de potasio y bórax, de la American Potash and Chemical Corporation, en *Searles Lake, Trona, Calif., E.U.A., los* pozos que suministran las salmueras para la extracción del cloruro de potasio y del bórax, mana de pozos abiertos dentro de sales cristalizadas y de estos pozos bombean el agua que pasa al tratamiento; el agua es bombeada por medio de bombas de gasto muy reducido, pues cuando yo estuve allá en 1936, se trataban aproximadamente unas 7,000 toneladas de agua, las que se extraían de 18 pozos bombeados continuamente. Al preguntar el porqué se bombeaba tan despacio, me dijeron que habían observado que si el bombeo se hacía más rápido el contenido en *potasio de la salmuera disminuía y como su negocio es* la potasa, les conviene un bombeo lento.

Aquí tenemos otra fuente de concentración de las sales dentro de las rocas.

También hay otros casos en que las formaciones de las rocas, se depositan en aguas saladas, bien en los océanos o bien en los lagos salados y por lo tanto dentro de los intersticios de los minerales clásticos quedan aguas más o menos salobres. Posteriormente estas rocas cambian de posición y con esto también puede cambiar notablemente la *constitución de las sales contenidas en ellas; y si por ellas pasan aguas* que vienen a aflorar por medio de manantiales o pozos, sus aguas vendrán más o menos cargadas de sales y darán lugar a aguas del tipo que estamos tratando en esta sección.

Como son tan variadas las condiciones en que se encuentran las rocas y han pasado por procesos tan diferentes, es de esperarse que la composición de las sales que se encuentran en las rocas presenten las más variadas composiciones. Por otra parte el agua al pasar a través de las rocas que contienen las sales no tiene el mismo poder *disolvente para los distintos minerales solubles, las aguas resultantes* ofrecerán una gran variación en su quimismo.

Como la cantidad de sales solubles contenidas en las rocas es siempre limitada, aunque en algunos casos es muy grande, por lo menos humanamente hablando, resulta que los manantiales salados son formaciones efímeras, lo más común es que estas aguas provengan

de pozos, los que por regla general dan una cantidad menor de agua, pues de ellos sólo se extrae ésta cuando es necesario, en cambio los manantiales están corriendo todo el tiempo.

Dentro de este grupo de aguas consideramos también las aguas de origen magmático. También las aguas que salen de las minas y que son de un tipo bastante peculiar por tener mayores cantidades de metales pesados.

Primeramente tomaremos las aguas minerales más comunes, es decir, aquellas que tienen los mismos elementos que las aguas dulces y que sólo varían en su concentración, siguiendo más o menos el método adoptado por F. W. Clarke en su Data of Geoquemistry, de la cual obra me voy a permitir tomar algunos de los datos para los ejemplos.

AGUAS CLORURADAS

En este tipo de aguas nos encontramos aquellas en que el radical preponderante es el cloro, que son las más comunes. Por supuesto que aquí no trataremos del agua de mar, que pertenece a este grupo, esta agua y las aguas conatas serán tratadas en otro lugar.

Generalmente el radical positivo es el sodio, aunque no siempre.

En el cuadro siguiente se dan los análisis de algunas aguas de este tipo. La mayor parte de ellas han sido tomadas del libro de Clarke y otras del trabapo de M. E. Bourgoin de la Enciclopedia Química de Frémy, Tomo II, Metaloides, primera sección, fascículos 1 y 2, páginas 221-38. Dunod Editeur, París, 1883.

1 Old sulphur well Harrogate, Inglaterra. Parece que se trata de un pozo que produjo azufre.
2 Manantial de Pahua, Nueva Zelanda. Esta agua es notable porque contiene yodo libre.
3 Manantial de Montesano, Missouri.
4 Die Kochbrunnen, Wiesbaden, Alemania. Contiene además 0.013 de I, 0.02 de PO_4 y 0.16 de AsO_4.
5 Pozo artesiano en Cincinnati, Ohio. Esta agua contiene cantidades notables de H_2S y CO_2.
6 Manantial de Upper Blue Lick, Kentucky. Esta agua contiene también mucho H_2S y CO_2.
7 Pozo de 459 metros de profundidad en Brunswick, Missouri.
8 Marienquelle, Bavaria. Contiene mucho CO_2
9 Fontaine chaud, Bourbonne. En estas aguas Thenard ha encontrado 8.5 de As como arseniato.
10 Source Rakoczy, Kissingen. Contiene 1574 cc de CO_2 por litro.

En el diagrama triangular adjunto se han colocado los puntos que corresponden a estas aguas y también se ha puesto el que corresponde a agua de mar.

En estas aguas es notable la preponderancia de los cloruros y el sodio sobre todos los otros iones; pero en todo caso la cantidad de clo-

ro sobrepasa, estoiquiométricamente, a la del sodio. El calcio está siempre presente en cantidades mayores de las que se encuentra en el agua de mar, en cambio el magnesio es siempre inferior al calcio, lo que las distingue del agua de mar. El CO_3 está siempre presente manteniendo en solución al calcio, aunque generalmente en cantidades menores que su equivalente en calcio, por lo cual estas aguas tienen dureza permanente. El SO_4 se encuentra en cantidades variables, pero sólo en la muestra 7 su cantidad es grande y en ésta el calcio también es abundante, que en mucho excede al equivalente del CO_3 y por lo mismo esta agua debe considerarse como selenitosa. Con respecto a los elementos que se encuentran en pequeñas cantidades, es notable la presencia de bromo y yodo en la mayoría de las aguas estudiadas y que generalmente la relación entre Br:Cl y I:Cl es mayor que la que se encuentra en agua de mar. Con respecto al Ba y Sr, me parece que en algunos casos la cantidad de Ba es muy superior a la que corresponde a la solubilidad del $BaSO_4$ en agua, por lo cual, en presencia de SO_4, como es siempre el caso en los ejemplos anteriores, es muy probable que haya un error, pues es fácil comprender que el Ba se pueda confundir con Sr cuyo sulfato es mucho más soluble, y por lo tanto es más fácil encontrar pequeñas cantidades de Sr que de Ba. Teniendo en cuenta los valores que para la solubilidad de los sulfatos de Ba y Sr se encuentran en la literatura, la cantidad de estos elementos que se pueden esperar en las aguas en mg por litro y a temperaturas de 15 a 25°C, son:

$BaSO_4$	2.3	Ba	1.35
$SrSO_4$	113	Sr	54

Ciertamente que la presencia de grandes cantidades de cloruros aumenta un poco la solubilidad, pero de cualquier manera la cantidad de bario que puede haber en una agua es muy pequeña. El litio es un elemento bastante común en las aguas de origen magmático, en cambio es algo escaso en las aguas de origen meteórico y que han atravesado por medios percolantes. Parece que hay una marcada retención de este elemento en las arcillas, no por el cambio de bases, sino porque se forma el compuesto o mejor el grupo LiMg que es trivalente y que se ha demostrado que puede reemplazar al Al y que este fenómeno se produce en la formación de las montmorilonitas. De los otros elementos se hablará al tratar de las aguas que los contienen en cantidades apreciables.

Por lo anterior parece que si no todas, sí la mayoría provienen de aguas marinas, que alguna vez se quedaron confinadas en los sedimentos y que después han sido traídas por las aguas meteóricas. Las diferencias que encontramos con las aguas marinas, son principalmente que el calcio predomina sobre el magnesio, lo cual es muy explicable, pues a presión y temperatura relativamente alta, condiciones que se presentan en los sedimentos profundos, viene el fenómeno de dolomi-

Análisis de aguas cloruradas, principalmente sódicas

Agua	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ión				en partes por millón:						
Ca	392	661	523	334	394	403	753	123	307	539
Mg	203	126	196	50	120	174	332	40	100	211
Na	4974	7331	2397	2686	3504	3483	4795	983	2328	2294
K	71	4	13	96	27	97	....	...	67	150
CO_3	314	36	..	258	278	259	299	227	124	667
SO_4	34	32	457	64	330	667	1130	...	716	742
Cl	8704	12800	4883	4663	5912	5876	8388	1566	3791	3942
SiO_2	10	25	14	63	8	18	7	3	118	13
Fe				3						34
Ba	62			1						
Sr				10						
NH_4	5			6						
Li	1			3						3
Br	28	h	26	3	4	57		12	45	6
I	2	32			3	2		16		
NO_3										7
BO_2				1						
Suma	14800	21047	8509	8241	10580	11036	15904	2970	7496	8608
				En porciento de iones						
Ca	7.7	9.1	17.9	11.9	10.8	10.7	13.8	11.8	12.1	18.1
Mg	6.6	2.9	11.0	2.9	5.4	7.6	10.0	6.3	6.5	12.0
Na	85.7	88.0	71.1	85.2	83.8	81.7	76.4	81.9	81.4	69.9
CO_3	4.0	.3	0	6.1	5.1	4.6	3.6	14.6	3.2	14.9
SO_4	.3	.2	6.4	.9	3.7	7.4	9.9	0	11.8	10.4
Cl	95.7	99.5	93.6	93.0	91.2	88.0	86.5	85.4	85.0	74.7

tización, por el cual el agua cede su magnesio y la calcita y toma una cantidad equivalente de calcio, en esta forma:

$$\underset{\text{calcita}}{2CaCO_3} + \underset{\text{ión}}{Mg^{++}} \leftrightarrow \underset{\text{dolomita}}{CaMg(CO_3)2} + \underset{\text{ión}}{Ca^{++}}$$

el que forma parte de la dureza permanente; por otra parte algo del Ca está disuelto a favor del CO_2 que siempre se encuentra en las aguas profundas, en parte debido a acciones volcánicas y en parte a fenómenos bioquímicos. Con respecto al radical sulfúrico, es de esperarse porque en el agua de mar existe este radical en cantidades importantes y por lo mismo se produce la precipitación de yeso, si las condiciones son favorables; pero se verá que en general el sulfúrico está en menor proporción que el carbónico, lo que es debido a la reducción de este radical por el carbón contenido en la materia orgánica y que se produce merced a organismos especiales que trabajan fuera del oxígeno del aire según la reacción:

$$SO_4^{--} + 2C = S^{--} + 2CO_2 + \text{calor}$$

por esto es que en muchas de las aguas se encuentra hidrógeno sulfurado, que es el azufre iónico y en los sedimentos de profundidad se encuentra también azufre elemental S_8, el que fácilmente se produce del azufre iónico. Con respecto al bromo y yodo, los discutiremos en la próxima sección.

Como la cantidad de sales que se encuentran contenidas en los estratos salados es finita, por grande que ésta sea, algún día los manantiales salados tienen un fin y todos ellos son de origen reciente si son naturales y con mayor razón si estas aguas vienen de pozos profundos abiertos por el hombre.

En el cuadro siguiente hay análisis de aguas en donde el cloro también es predominante, pero que también hay cantidades mayores de otros iones o en los que el catión predominante es no sólo el sodio sino otro de los elementos.

1 Pozo de 58.5 metros de profundidad, Isla Manitoulin en el Lago Hurón.

2 Manantial hirviente en Savu-Savu de las islas Fiji.

3 Congress Spring, Saratoga, New York.

4 Hathorn Spring, Saratoga, New York.

5 Pozo artesiano de Franklin, Balleston, New York.

Las aguas 3, 4 y 5 desprenden mucho CO_2 al llegar a la superficie.

6 Pozo artesiano en Louisville, Kentucky.

7 Pozo en Landsdowne, Cheltenham, Inglaterra.

Los análisis anteriores están tomados de Clarke, en las páginas 185 y 186.

Análisis en p.p.m.

	1	2	3	4	5	6	7
Ca	4477	1433	725	867	1024	589	164
Mg	920	3	411	597	599	344	122
Na	1886	1301	3320	4158	5859	4685	2909
K	416	73	94	104	371	64	64
CO_3	...	h	2235	2938	3791	77	374
SO_4	...	264	10	0	8	2344	1853
Cl	13960	5424	5049	6464	8522	7541	3372
SiO_2	...	139	17	26	14	16	12
Sr			11	18	12		
Li			10	24	14		
Br			136	25	75	8	
I			3	3	4	6	
Suma	21659	7737	12021	15224	20293	15674	8870

Análisis en porciento de iones

Ca	57.1	55.0	16.7	15.5	14.0	11.2	5.5
Mg	19.3	.3	15.4	17.5	13.4	10.8	7.0
Na	23.6	44.7	67.9	67.0	72.6	78.0	87.5
CO_3	0	0	34.1	34.9	34.4	1.0	8.5
SO_4	0	4.1	.1	0	0	18.5	26.4
Cl	100.0	95.9	65.8	65.1	65.6	80.5	65.1

En los dos primeros análisis se nota la ausencia de carbonatos y, en el primero, además la de sulfatos, por lo cual se interpreta como que se trata de agua de mar que ha estado en contacto con las calizas, y que se ha producido dolomita, por lo cual el contenido en calcio ha aumentado considerablemente, en cambio el magnesio ha disminuído hasta desaparecer como en el caso del análisis 2. El sulfúrico ha desaparecido por reducción y la ausencia de carbónico combinado es algo difícil de interpretarse, pero están casi en las condiciones de las aguas marinas en las que no hay carbónico combinado sino en cantidades muy pequeñas. Los de las aguas 3, 4 y 5 son notables en que tienen mucha cantidad de carbónico combinado y también mucho carbónico libre, por lo que deben ser aguas incrustantes que a la salida del manantial depositan mucho sedimento; además se notará que en ellas la cantidad de carbónico es casi equivalente a la del magnesio y calcio, además estos dos elementos están en las proporciones necesarias para formar dolomita; por lo anterior se interpreta como una agua marina que después de haber perdido su sulfúrico por reducción, recibió aguas magmáticas ricas en carbónico y calientes y que éstas han pasado por dolomitas de donde tomaron su calcio y magnesio por disolución de los carbonatos bajo la influencia del gas carbónico disuelto a presión en el agua ya de antemano bastante cargada de sales de sodio. La presencia de bromo y yodo nos indica el origen marino y profundo, el contenido en litio y carbónico nos indica que también hay parte de

aguas magmáticas o juveniles. Las 6 y 7 son aguas selenitosas, que posiblemente han atravesado capas que contienen yeso.

El agua del análisis 2 es notable por la mucha cantidad de sílice que contiene, pero fijémonos que su contenido en magnesio es pequeñísimo.

Hasta aquí hemos discutido las aguas cloruradas y que por regla general provienen indirectamente del agua de mar. Ahora vamos a estudiar aquellas aguas en que el radical sulfúrico es el predominante y para ello he escogido algunos ejemplos que han sido tomados de Clarke, del Catálogo de análisis de aguas del Instituto de Geología, México, D. F., junio de 1946 y una de las muestras de los geólogos de Petróleos Mexicanos. Las llamaremos Clarke, Instituto y Pemex, indicando, cuando esto es posible, la página y el número o designación del análisis:

1 Clarke 187F. St. Lorenzquelle, Suiza. Contiene además 0.06 de Li; 0.05 de NH_4; 0.05 de Fe y 0.11 de Mn.
2 Agua que mana de entre yeso en San Luis Soyatlán, Jal., colectada por el Geólogo Jaime C. Ramírez y analizada por Berta Alvarez. Pemex.
3 Instituto 11-69. Manantial Ojo Caliente, Hacienda de Hermanas, Monclova, Coahuila. Analista Carlos Castro.
4 Instituto 15-90. Balneario de Ojo Caliente, Santa Rosalía, Chih.
5 Clarke 187C. Manantial amargo en Laa, Austria. Contiene CO_2 libre.
6 Instituto 8-51. Pozo Cartagena, Durango.
7 Instituto 11-68. Baños del Refugio, Aguascalientes.
8 Instituto 13-82. Manantial de Agua Hedionda, Cuautla, Morelos. Julio de 1931. Analista Carlos Castro.
9 Instituto 9-54. Manantial de Agua Caliente, Hacienda de Taquendó, Actopan, Hidalgo. Analista G. Hay.
10 Instituto 9-56. Manantial Agua Caliente, Laguna de San Marcos, Jalisco. Febrero de 1937. Analista R. del Corral.

Los análisis están consignados en el cuadro siguiente, en donde son tabulados en orden decreciente de la cantidad relativa de ión SO_4, que es siempre el preponderante. En este cuadro se ve que la cantidad de calcio en p.p.m. en el análisis 2, llega al punto de saturación del agua con respecto a yeso, y es muy difícil encontrar una agua sulfatada en que el calcio exceda al valor de unas 650 p.p.m., siempre que el sulfúrico no exceda de la cantidad de 1700, pues esta es la solubilidad del yeso en agua pura, la que se modifica ligeramente por la influencia de los otros iones. Vemos que en la mayor parte de las aguas el ión calcio es el preponderante entre los cationes, y por tanto las aguas de este tipo pueden, por regla general, considerarse como selenitosas, es decir, que por evaporación darán yeso.

Aguas en que predomina el ión sulfúrico

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ca	457	726	518	569	460	149	327	499	148	93
Mg	60	7	90	151	388	58	18	121	83	..
Na	29	30	81	101	746	624	65	117	186	303
K	6	7	25	8	26	323	10	51	179	172
CO_3	73	126	98	141	358	152	180	466	220	54
SO_4	1284	1693	1603	1915	3170	1336	569	1078	732	507
Cl	7	5	36	29	362	521	102	91	152	348
SiO_2	30	nd	26	nd	9	76	21	70	28	81
BO_2									84	
	1946	2594	2477	2941	5519	3239	1292	2493	1812	1558

En porciento de iones:

Ca	78.3	93.7	69.6	62.6	26.0	15.7	78.2	60.4	26.5	20.9
Mg	16.9	1.5	20.0	27.4	36.1	10.0	7.1	24.1	24.5	0
Na	4.8	4.8	10.4	10.0	37.9	74.3	14.7	15.5	49.0	79.1
CO_3	8.3	10.6	8.7	10.3	13.5	10.7	29.0	37.8	32.3	8.1
SO_4	91.0	89.0	88.6	87.9	74.9	58.5	57.1	55.8	52.9	47.7
Cl	.7	.4	2.7	1.8	11.6	30.8	13.9	6.4	14.8	44.2

En lo que se refiere a magnesio, vemos que en los ejemplos citados hay algunos en que este elemento está en cantidades muy subordinadas, esto acontece en las aguas que provienen de lugares yesíferos o de calizas muy poco dolomíticas. En otros casos la cantidad de magnesio es más alta, por ejemplo en el 5, en donde se trata de una agua dulce del tipo normal de rocas sedimentarias, la que se ha concentrado por evaporación, lo que es generalmente el caso con las aguas de este tipo, a menos de que provengan de una zona de dolomitas que contengan pirita; en este caso el sodio puede ser relativamente bajo como en las aguas 4 y 8.

El sodio es muy bajo en las aguas que toman su salinidad de mantos de yeso, como pasa con las aguas 1 y 2, pero si éstas se han formado por evaporación, su contenido es del mismo orden que el magnesio; generalmente el sodio y el cloro son simpáticos. El potasio se encuentra siempre en cantidades pequeñas, aunque algunos de los análisis muestran cantidades relativamente grandes de este elemento, pero dudo mucho de la exactitud de esta determinación; que en la mayoría de los casos de los análisis del Instituto se han hecho por el método del perclorato, que por mi experiencia personal, es poco satisfactorio.

Entre los aniones tenemos el CO_3, siempre en las aguas originales, bajo la forma del bicarbónico, es generalmente bajo, lo que es siempre el caso con las aguas ricas en calcio, en donde el carbónico no puede exceder un límite sin que el calcio se precipite, bajo la forma de piersonita o gaylussita. Por lo cual mientras más concentradas son las aguas tanto menor es la proporción tanto absoluta y con más razón la relativa en carbónico.

Con respecto al cloro ya hemos dicho que este elemento es simpático con el sodio, por lo menos en las aguas de la concentración que estamos estudiando aquí.

AGUAS CARBONATADAS

En esta sección vamos a poner unos cuantos ejemplos de aguas en las que el radical preponderante es el carbónico. Entre las aguas dulces ya hemos tenido ejemplos de aguas con preponderancia de radical carbónico, pero entre los cationes el calcio es el preponderante. En las aguas minerales de que nos vamos a ocupar en esta sección el radical preponderante en los cationes es el sodio, en raros casos el magnesio. El calcio se presenta en cantidades muy subordinadas, pues ya hemos visto que el bicarbonato de calcio es muy poco estable a la presión del gas carbónico en la atmósfera y por lo mismo si el agua contiene una salinidad de agua mineral, el carbonato de calcio se precipita bajo la forma de travertino.

Las aguas de que nos ocupamos en esta sección sólo se encuentran en regiones volcánicas, en donde solamente se encuentra gas carbónico a presiones altas, relativamente; no quiero por esto decir que las aguas sean estrictamente volcánicas; pero sí que el gas carbó-

nico proviene de la emanación volcánica, el que puede haber emigrado a distancias relativamente grandes y disolverse en las aguas que circulan en la litósfera, sobre todo en la parte superficial, que es la única en donde prácticamente hay circulación. El carbónico a presión tiene la propiedad de transformar las sales alcalinas en carbonatos, según la ecuación

$$NaCl + CO_2 + H_2O \leftrightarrow HNaCO_3 + HCl$$

para que la reacción progrese es necesario que el ácido sea neutralizado, lo que se obtiene por medio del calcio, el que probablemente por difusión se separa del sodio.

Para ejemplo tomaré unos análisis que se encuentran en Clarke, página 191 y en Análisis de Aguas, publicado por el Instituto de Geología en junio de 1946.

1 Clarke 191-G. Manantial en Pine Creek Valley, cerca de Atlin, *Columbia Británica. Esta agua deposita hidromagnesita y toba* caliza.

2 Clarke 191-E. Manantial en Hikutaia, Puriri, distrito de Auckland, Nueva Zelandia.

3 Clarke 191-B. Pozo artesiano en La Junta, Colorado. Pozo de 118 metros de profundidad.

4 Instituto 19-116. Manantial de San José Purúa, Zitácuaro, Mich. Octubre de 1939.

5 Instituto 21-129. Manantiales del Tequexquital, Hacienda San José Buenavista, San Felipe Ixtacuixtla, Tlaxcala. Mayo de 1938.

6 Instituto 22-132. Manantial de Santa Cruz del Porvenir, Tlaxcala. Mayo de 1938.

7 Clarke 191-D. Grande-Grille, Vichy, Francia.

8 Enciclopedia de Frémy. Vichy, Francia.

9 Clarke 191-A. Pozo de McClellamd, Cass County, Missouri.

10 Clarke 191-C. Manantial de Ojo Caliente, cerca de Taos, New México. Se encontraron huellas de As, NO_3, Ba y NH_4.

Análisis de aguas carbonatadas

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	En p.p.m.									
Ca	117	101	4	118	101	136	120	327	4	23
Mg	1152	60	3	36	141	135	58	33	2	10
Na	52	1897	669	826	571	594	1851	1421	531	996
K	12	32	6	169	323	252	151	172	..	31
CO_3	3117	2609	792	1312	1317	1317	2392	2224	663	1096
SO_4	60	48	41	75	29	39	197	197	88	151
Cl	2	190	67	134	187	186	324	331	94	231
SiO_2	82	40	51	154	112	nd	70	50	12	60
Fe	7				5			1.4		
Sr							2	2		1.4
PO_4							80	27		5.2
AsO_4							2	1.5		
Extracto	4601	4977	1663	2824	2786	2659	5247	4778	1414	2612
	En porciento de valores de reacción									
Ca	5.6	5.4	.7	12.0	10.1	13.5	6.3	18.6	.8	2.5
Mg	91.9	5.3	.8	6.0	23.6	22.3	5.0	3.2	.6	1.8
Na	2.5	89.3	98.5	82.0	66.3	64.2	88.7	78.2	98.6	95.7
CO_3	98.8	93.1	90.0	89.1	88.2	87.9	85.9	84.8	82.4	78.7
SO_4	1.2	1.1	5.0	3.2	1.2	1.6	4.4	4.6	7.2	6.8
Cl	0	5.8	5.0	7.7	10.6	10.5	9.7	10.6	10.4	14.5

Estudiando el cuadro de estas aguas que está en la página 45, notamos las siguientes peculiaridades: El análisis 1 es notable por la gran cantidad de magnesio que contiene y además es alto en sílice, por lo que se ve que la sílice no sólo guarda relación con la magnesia, sino que también hay que tener en cuenta su contenido de carbónico. Esta agua debe provenir de una roca muy magnesiana, como una peridotita en la cual el olivino se está transformando en serpentina o talco bajo la influencia del carbónico a presión y a temperatura relativamente alta. Dada la composición de esta agua se ve que no puede ser estable, pues al perder su carbónico deposita hidromagnesita y algo de calcita, lo que ya se indica en la descripción del que tomó la muestra. El cloro y sulfúrico son precisamente suficientes para saturar los álcalis. También se ve que hay un poco de fierro en cantidad relativamente muy alta para una agua que no sea ácida, esto es debido a que el fierro es isomorfo con la magnesia en la peridotita. En los análisis 5 y 6 también se encuentra la magnesia en cantidad alta y proviene de una zona en donde existen basaltos recientes.

En el resto de las muestras los radicales preponderantes son el carbónico y el sodio. En las aguas de Tlaxcala el potasio es muy alto con respecto al sodio y ambas son muy parecidas, cierto que son de la misma región, pero por su gran parentesco puede decirse que pertenecen a la misma formación; lo mismo puede decirse de las dos muestras de las aguas de Vichy. Por lo general el contenido en sílice es muy alto, con respecto a la cantidad de sustancia que generalmente se encuentra en las aguas naturales.

En el cuadro de la página 47 se dan los análisis de las aguas de los manantiales de Lourdes, Santa María del Río en el Estado de San Luis Potosí. Estos análisis están tomados de la publicación del Instituto de Geología ya citada. Las muestras fueron tomadas en distintas épocas y los análisis efectuados por varios analistas, por lo que resulta interesante hacer la comparación entre ellos.

La descripción de las muestras es como sigue:

1 Instituto 20-123. Manantial de Lourdes, marzo de 1939. Analista Carlos B. Beristáin.
2 Instituto 21-125. Manantial de Lourdes, muestra No. 4, marzo de 1939. Analista Carlos Beristáin.
3 Instituto 27-163. Manantial de Lourdes, enero de 1939. Analista Rodolfo del Corral.
4 Instituto 20-124. Manantial de Lourdes, muestra No. 3, marzo de 1939. Analista Carlos B. Beristáin.
5 Instituto 22-127. Manantial de Lourdes, 1838. Analista José D. Morales.
6 Instituto 20-122. Manantial de Lourdes, octubre de 1938. Analista Rodolfo del Corral. Muestra No. 1.
7 Instituto 20-121. Manantial chico de Lourdes, octubre de 1938. Analista Rodolfo del Corral. Muestra No. 2.

Aguas carbonatadas

Manantiales de Lourdes, S. L. P.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
				Análisis en p.p.m.					
Ca	115	151	327	133	71	216	224	122	96
Mg	31	30	40	30	1	28	27	27	24
Na	508	507	305	500	479	495	519	521	437
K	111	110	27	110	...	...	...	93	...
CO_3	1041	1031	1043	978	687	1032	1038	885	663
SO_4	1.5	1	...	1	1	57	115	81	...
Cl	43	44	49	45	58	52	53	85	131
SiO_2	28	29	nd	29	50	47	nd	52	nd
Li	4	3	17	3		16	17	1	
Fe			2		1	2		3	
Extracto	1882	1910	1810	1829	1348	1945	1998	1843	1351
				En porciento de valores de reacción					
Ca	17.1	21.8	45.3	19.5	14.6	29.2	29.2	18.2	18.6
Mg	7.5	7.0	9.3	7.2	.2	6.4	5.8	6.9	7.6
Na	75.4	71.2	45.4	73.3	85.2	64.4	65.0	74.9	73.8
CO_3	96.6	96.5	96.2	96.2	93.3	92.9	90.0	87.8	85.7
SO_4	0	0	0	0	.1	3.2	6.2	5.0	0
Cl	3.4	3.5	3.8	3.8	6.6	3.9	3.8	7.2	14.3

8 Instituto 21-126. Manantial de Lourdes, 1938. Analistas Noriega y Medellín.

9 Instituto 21-128. Manantial de Lourdes, 1910. Analisia J. F. Villaseñor.

En estas muestras notamos que tienen un cierto parecido con las aguas de Vichy en que los radicales preponderantes son el sodio y el carbónico, pero su salinidad es menor, por lo cual serán mejores como agua de mesa. Es notable su poco o ningún contenido en sulfúrico y lo bajo en cloro, sus variaciones son debidas a las diferencias de mezcla con las otras aguas, mezcla que se hace en el interior de las capas por donde corre el agua antes de aflorar en el manantial. Su contenido en sílice es relativamente alto. Pero lo más notable es que por lo general su contenido en Li es muy apreciable, lo cual comprueba que el origen de estas aguas es por lo menos en parte, volcánico.

Clarke trae después algunos ejemplos de aguas de tipo intermedio, en las que el contenido de los radicales ácidos, que es base principal de clasificación están todos ellos bien representados, creo que no es necesario discutir estas aguas pues no presentan ninguna peculiaridad y se comprende que ellas deben existir.

Ahora pasaremos a estudiar las aguas en las cuales el radical preponderante es el silicio. Estas aguas son siempre de origen volcánico o por lo menos de regiones calentadas por fenómenos volcánicos, pues es bien sabido que la solubilidad de la sílice aumenta con la temperatura. Las aguas de las regiones geiserianas son particularmente ricas en esta sustancia. Como ya hemos visto la solubilidad de la sílice aumenta con la temperatura (página 37, parte I). Arriba de la temperatura crítica del agua que es de 274.2°C la sílice es apreciablemente volátil como lo demuestran los experimentos de E. Bühler y A. C. Walker de los Laboratorios de la Bell Telephone Co. (1), quienes han logrado preparar cuarzo en cristales grandes sublimando cuarzo en vapor de agua a la temperatura de 400°C y condensando a la de 380°. En mi concepto la sílice se evapora bajo la forma de $Si(OH)_4$ que es la única forma molecular del óxido de silicio.

En los géiseres el agua sale a una temperatura que corresponde a la del vapor saturado a la presión atmosférica en el lugar en donde sale. Por ejemplo, en el Manantial de San Carlos Borromeo del pueblo de San Bartolomé Aguacaliente, perteneciente a Apaseo el Alto, Municipio de Apaseo el Bajo, Guanajuato, el agua sale a la temperatura de 94.4°C, que es la que corresponde a su altitud que es de 1800 metros sobre el nivel del mar. Como el agua inmediatamente que sale de la tierra se enfría por que hay vaporización adiabática y por este descenso de temperatura hay un correspondiente precipitado de sílice, por lo cual alrededor de la fuente termal se forma un montículo con un cráter por donde sale el agua y este montículo está formado por

(1) Scientific Monthly, Vol. 69, septiembre de 1949, páginas 148-55.

Aguas siliceas

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ca	71	7	8	0	2	2	247	4	100	64
Mg	8	2	2	1	1	2	211	h	85	203
Na	662	392	698	223	367	420	237	174	292	513
K	10	81	21	21	27	32	117	4	23	291
CO_3	0	3	552	115	122	335	876	158	411	157
SO_4	136	33	74	101	18	17	28	39	28	176
Cl	1026	670	552	153	440	280	573	99	387	1445
SiO_2	815	580	552	509	383	222	194	170	136	121
BO_2		41			16	18		5		
Li		4			5	2		7		
Suma	2728	1813	2459	1130	1388	1338	2483	660	1362	2970

En porciento de valores de reacción

Ca	10.7	1.7	1.3	.0	.4	.6	28.7	2.4	19.8	0.5
Mg	2.0	.6	.5	.8	.2	1.0	40.4	.0	27.7	33.6
Na	87.3	97.7	98.2	99.2	99.4	98.4	30.9	97.6	52.5	59.9
CO_3	0	5.2	45.7	38.2	25.8	58.5	63.5	59.1	54.4	10.5
SO_4	9.1	3.3	4.9	20.2	2.1	1.8	1.2	9.8	2.3	7.4
Cl	90.9	91.5	49.4	41.6	72.1	39.7	35.3	31.1	43.3	82.1

ópalo. A esta roca se le da el nombre de geiserita. Material que es muy abundante en la zona mencionada. Debido a esta disminución de solubilidad en la sílice, las muestras traídas al laboratorio aunque ricas en sílice, no muestran toda la cantidad que sale del geiser acompañando al agua, pues en algunos casos hemos observado que las botellas en que se trae esta agua, se cubren de una capa delgada de ópalo.

De los elementos del agua no solamente se volatiliza el silicio, pues también son volátiles en estas condiciones el sodio y el potasio, pero en cambio lo son poco el calcio, magnesio y fierro. De los aniones son fácilmente volátiles el cloro, sulfúrico, carbónico y bórico.

En el cuadro siguiente se han consignado algunos análisis de aguas de este tipo; unas son netamente geiserianas que se condensan al estado líquido dentro de la chimenea del geiser y se reconocen por su poco contenido en Ca y Mg. En tanto que las otras han atravesado capas de otras rocas de las cuales han recogido cal y magnesia.

1 Clarke 196-J. Otukapauragni, geiser de Rotorua, Nueva Zelandia. Esta agua forma una terraza de color rosado y es ligeramente ácida y contiene 10 p.p.m. de Al_2O_3.

2 Clarke 196-A. Coral Spring, en el bajío de Norris, Parque Nacio*nal de Yellowstone, E.U.A. Contiene además 1.5 de* AsO_4.

3 Clarke 196-I. Te Tatra, géiseres de Rotorua, Nueva Zelandia. Este geiser da una terraza blanca y su agua es fuertemente alcalina.

4 Clarke 196-H. Gran géiser de Islandia. Contiene H_2S, que en S representa 4 p.p.m. y 3 de NH_4.

5 Clarke 196-F. Beach Spring en el bajío superior del Parque Nacional de Yellowstone. Contiene además AsO_4 3.3 y Br 3.4.

6 Clarke 196-G. Geiser Excélsior del bajío de en medio, Parque Nacional de Yellowstone. Además AsO_4 4; NH_4 2.3 y Fe 1.7.

7 Instituto 43-260. Pozo No. 1 de los Baños del Cerro Peñón de los Baños, D. F. Analista Carlos Castro.

8 *Tesis profesional de José Isita Septién, página 56. Manantial de* San Bartolomé. El agua del manantial a 94.4°C es la que corresponde a la ebullición para este lugar que tiene una altitud de 1800 metros. Junto al manantial hay grietas por las que sale vapor a temperaturas superiores a 100°C.

9 *Instituto 31-182. Pozo artesiano El Cementerio de 75 m de pro*fundidad, en el Peñón de los Baños, D. F.

10 Hervideros de Pathé sobre el Río San Juan en el límite entre los Estados de Querétaro e Hidalgo; el agua aquí sale hirviendo a una temperatura superior a 92°. Muestra colectada por Carlos *Acosta del Campo y analizada por Francisco Illescas Pasquel el* 2 de octubre de 1946.

Por los análisis que hemos presentado se ve que las aguas que son distintamente de origen geiseriano, como son la mayor parte de ellas, el contenido en calcio y magnesio es muy bajo y el catión predominante es el sodio; el potasio está en cantidades generalmente muy subordinadas, salvo en algunas de las aguas estudiadas en el Instituto, pero aquí puede haber un error. Con respecto a los aniones vemos que el carbónico combinado está ausente, en este caso las aguas son ácidas y por lo mismo no puede haber carbonato en solución, otras veces este radical es preponderante, pero en todas las aguas de este tipo el carbónico como CO_2, existe en las aguas. El sulfúrico generalmente es bajo, en los ejemplos estudiados, pero veremos que en algunas aguas volcánicas es el radical preponderante. El cloro es el radical más abundante y también es el más volátil.

En las aguas del Peñón de los Baños tenemos aguas que son ricas en calcio y magnesio, lo que es debido a que estas aguas han tenido que atravesar los sedimentos del Lago de Texcoco y probablemente son distintamente ácidas en su origen, por lo cual disuelven carbonato de calcio, que es tan abundante en estos sedimentos.

El agua de Pathé, es en cierto modo anormal por el alto contenido en magnesio y ésta es una agua que viene del contacto con los basaltos recientes de donde probablemente deriva su magnesio; el agua se ve que no viene directamente del interior de la tierra, en el lugar en donde están los hervideros. Como a un kilómetro, río arriba, hay unos manantiales pequeños de agua caliente, que por su olor y su contenido en azufre, parece que sí son directamente del interior de la tierra. También se ha encontrado geiserita en esta zona, sobre el camino que va de los hervideros a Tecozautla.

El litio y el boro son comunes en este tipo de aguas, aunque el primero en pequeñas cantidades, el bórico se encuentra también en pequeñas cantidades, pero en algunos casos puede ser muy notable como lo veremos más adelante. Nótese también la presencia de arsénico.

En varias de las aguas volcánicas se encuentran ácidos libres, o mejor dicho, que hay una concentración mayor de iones hidrógenos, que en las aguas ordinarias y que su pH puede ser tan pequeño como el que corresponde a una solución de ácido sulfúrico o clorhídrico, en estos casos hay que suponer que existe el ión hidrógeno formando parte del conjunto de los cationes. Es de esperar que en las aguas de origen volcánico existan compuestos volátiles entre los que podemos citar el gas carbónico, pero que éste da un compuesto tan poco ácido que su pH, ya hemos visto, para el CO_3^{--} es superior a 7 y por lo tanto los carbonatos tienen una reacción alcalina, el otro ácido, el HCO_3^- tiene un pH poco inferior a 7 y por lo tanto puede considerarse como un ácido débil. Si este compuesto se considera como ácido, me parece mejor que dar el radical bicarbónico, expresar el contenido en CO_2 y dar la cantidad de ión hidrógeno. El bicarbonato es tan débilmente ácido que para los reactivos indicadores más comunes es neutro; me refiero al tornasol y al anaranjado de metilo. Por esto

es que en las aguas conteniendo el ión bicarbónico, no se ha tenido este radical como ácido, sino que se ha considerado la sal neutra.

Ya hemos visto que la sílice es volátil con el vapor de agua y por lo tanto puede ser abundante en esta clase de aguas como que en efecto lo es. La sílice existe en dos formas por lo menos en las soluciones: una que es el estado de ácido $Si(OH)_4$ y otra bajo la forma de sílice coloidal en miscelas más o menos grandes, las miscelas cortas forman soluciones coloidales estables y no visibles ni aun al ultramicroscopio, pero a medida que éstas se vuelvan mayores se aprecian al ultramicroscopio y por último se precipitan. El ácido silícico es sumamente débil, su constante en disociación es menor aún que la del carbónico y como este gas siempre existe en solución en las aguas naturales, el ácido silícico en solución sólo existe en huellas inapreciables, por lo tanto no se considera que haya ión hidrógeno debido a este cuerpo y siempre entrará como coloide. Otros de los elementos que son fácilmente volátiles a la temperatura crítica del agua con los cloruros de fierro (férrico) y de aluminio, los que a temperaturas inferiores son hidrolizados dando lugar a la formación de HCl, en donde sí se manifiesta la propiedad ácida. Se encuentra también el radical sulfúrico, que probablemente se forma por síntesis por la unión del SO_2, con el oxígeno y bajo la acción catalizadora de los óxidos de fierro y que en presencia del agua da lugar a la formación de H_2SO_4, que también es un ácido fuerte que da al agua un pH bajo y por lo tanto se puede decir que existe el catión hidrógeno. La formación del ácido sulfúrico presupone la presencia del azufre que sí existe en las rocas y del oxígeno que también forma parte de los gases volcánicos. A temperaturas más bajas se produce amoníaco por síntesis formado por la unión del nitrógeno y el hidrógeno, gases que son comunes en los magmas volcánicos. Ya se ha hablado de la volatilidad del sodio, potasio y litio. El boro es volátil bajo la forma de ácido bórico $B(OH)_3$, es un ácido muy débil pues su pH es de 9.19 que es intermedio entre el del carbonato y del bicarbonato, por lo cual sus soluciones son siempre alcalinas y el ácido bórico es desplazado por los bicarbonatos, pero no por los carbonatos neutros, por lo cual la mayor parte de él estará en la forma de solución y muy poco en la forma iónica, a menos de que no existan bicarbonatos, es decir, que su pH sea menor de 9.19 y mayor de 6.46, en cuyo caso se puede calcular el análisis como teniendo ión hidrógeno, que es lo que llamamos, contener ácido libre.

Se conocen varias sales de los ácidos bóricos; la sal más básica son los metaboratos que se derivan del radical BO_2^- y que sólo existe en las soluciones que no contienen el radical carbónico, pero en presencia de los ácidos más disociables que el radical metabórico se forma el ácido ortobórico y trihidróxido de boro $B(OH)_3$ y según el pH de la solución y de la disociación del catión se pueden formar sales como el bórax $Na_2B_4O_7$ que en solución se disocia:

$$Na_2B_4O_7 + 3H_2O = 2Na^+ + 2BO_2^- + 2B(OH)_3$$

de las sales de sodio se conocen el metaborato $NaBO_3$ y el bórax de que ya se ha hablado; de potasio se conoce el metaborato, el tetraborato, sal análoga al bórax y el pentaborato KB_5O_8, el que se disocia en solución como el bórax, dando un ión potasio, otro metabórico y cuatro ácidos bóricos. Por lo anterior en solución sólo consideraremos el ión metabórico y el acido bórico, como sustancia neutra y que cuando su concentración llega a unas 50,000 p.p.m. se precipita como ácido bórico sólido. Esta sustancia es volátil con el vapor de agua aun a la temperatura de ebullición ordinaria, por lo cual se le encuentra entre los productos de algunas solfataras como las de Laderello, Italia, de donde antes se extraía casi la totalidad del ácido bórico que se empleaba en la industria y en medicina.

También hay lugar a esperar que haya otros productos volátiles de otros elementos, aunque en cantidades muy pequeñas, tales como el arsénico, antimonio y mercurio. Se encuentran también el hidrógeno sulfurado y pequeñas cantidades de fluor, este elemento no es muy abundante debido a la poca solubilidad del fluoruro de calcio.

Las aguas condensadas y calientes conteniendo hidrógeno iónico pueden disolver otras sustancias que se encuentran en las rocas, siendo las principales magnesio, calcio, aluminio, fierro y manganeso y además fosfatos. Estos elementos que se encuentran en las aguas volcánicas a mi modo de ver las recogen de las rocas que atraviesan y no son de origen de sublimados. Ciertamente que también pueden disolver álcalis de las rocas, pero como los metales alcalinos sí son volátiles, la cantidad de estos elementos que puedan recoger de las rocas es relativamente muy pequeña y no la tendremos en cuenta.

A continuación daremos algunos ejemplos de estas aguas ácidas de origen volcánico entre las cuales hemos incluído algunas aguas bóricas y otras dos del tipo de las neutras.

Análisis de aguas volcánicas ácidas

	1	2	3	4	5	6	7
			en p.p.m.				
Ca	370	100	158	22	73	72	9
Mg	170	192	242	312	0	14	4
Na	238	267	143	32	91	h	155
K	70	—	—	5	—	14	6
CO_3	—	—	—	—	—	—	—
SO_4	4869	6222	7582	4540	1361	1767	1450
Cl	10415	855	79	—	1178	8	101
SiO_2	60	183	124	361	24	316	100
Fe"		127	562	150		86	
Fe"'	841	264	802				6
Al	802		4	56	122	177	
NH_4						14	
Suma	17835	8200	9698	5478	2849	2468	1813
H'	350.4	116.8	116.1	60.9	53.8	28.1	25.2
			en porciento de valores de reacción				
Ca	41.5	13.5	17.9	3.3	48.0	40.1	5.7
Mg	31.3	55.1	68.0	92.0	0	47.1	6.9
Na	27.2	31.4	14.1	4.5	52.0	12.8	87.4
CO_3	—47.1	—43.2	—42.0	—39.2	—46.6	—43.1	—43.2
SO_4	13.5	47.9	57.2	60.8	24.6	56.5	51.9
Cl	39.4	8.9	.8	0	28.8	.4	4.9

	8	9	10	11	12	13	14
Ca	h	5	21	3	40	8	92
Mg	h	15	6	10	12	h	14
Na	1336	20	1731	170	25	865	511
K	h	50	24	10	8	108	55
CO_3	1173	—	1140	—	—	145	47
SO_4	h	771	16	938	2320	130	167
Cl	881	57	692	71	6	998	869
SiO_2	140	nd	37	nd	90	325	15
BO_2	1368		1426		63	253	
NH_4	421		25		769		
Suma	5320	912	5096	1202	3336	2850	1772
H'	24.8	13.9	13.6	12.9	3.0		
			en porciento de valores de reacción				
Ca	0	6.9	1.3	1.7	4.3	1.0	15.6
Mg	0	33.9	.6	9.5	2.1	0	4.2
Na	100.0	59.2	98.1	88.8	93.6	99.0	80.2
CO_3	74.1	—44.2	78.2	—36.5	3.0	25.8	5.3
SO_4	0	51.2	.4	57.6	96.7	6.5	11.8
Cl	25.9	4.6	21.4	5.9	.3	67.7	82.9

1 Clarke 199-G. Arroyo Sungi Pait que sale del volcán Idjén, Java.
1 Clarke 199-E. Manantial caliente de Páramo de Ruiz, Colombia.
3 Clarke 199-C. Agua de Cove Creek, Utah. Esta agua mana de mantos de toba riolítica que contienen azufre y pudiera que no fuese estrictamente volcánica, contiene un poco de hidrógeno sulfurado.
4 Clarke 199-B. Agua ácida de los géiseres de California, Condado de Sonoma, Calif. Temperatura del agua 60°C.
5 Clarke 199-D. Río Vinagre de Colombia. J. B. Bousignault ha estimado que este río lleva diariamente 46873 gramos de H_2SO_4 y 42150 de HCl.
6 Clarke 199-F. Solfatara de Puzzuoli, Italia.
7 Clarke 200-J. Zona de los géiseres de Rotorua, Baño de Cameron, Nueva Zelandia.
8 Clarke 197-A. Manantial termal que sale de un banco de azufre en la orilla del Lago Clear Lake, California.
9 Instituto 10-61. Laguna de los Azufres en la boca del tajo N.W. de Taximaroa, Mich. Marzo de 1945, temperatura del agua 83°C.
10 Clarke 197-B. Manantial termal que se encuentra en el Tiro Hermann, Sulphur Bank, California.
11 Instituto 10-59. Laguna de los Azufres en un tajo que da salida al agua de esta laguna a unos 300 metros de la boca. Temperatura 22°C.
12 Clarke 199-A. Devild Inkpot Yellowstone National Park.
13 Clarke 186-E. Steamboat Springs, Nevada. Contiene además hidrógeno sulfurado en la proporción de 6.3; PO_4 0.8; As 2.8; Sb 0.5 y huellas de Hg.
14 Chemical Abstrats, 43 (1949). p. 5349. Esta es una agua que se toma como tipo de agua magmática, se encontró en una cavidad dentro de basalto de nefelita en Nagahama. Este tipo de agua se encuentra muy raras veces.

En el caso de las aguas ácidas en el cálculo de los aniones el ión hidrógeno, o más bien su equivalente, se ha calculado como CO_3 negativo. Esto por supuesto que no tiene un sentido real; pero como lo que he considerado como CO_3 son todos los radicales que tienen un pH mayor de 6.5 poco más o menos, aquellos que tienen su pH menor serán negativos, o lo que es lo mismo, si en los porcientos en los aniones el CO_3 positivo se considera alcalinidad, el CO_3 negativo es acidez.

En los ejemplos anteriores encontramos que la sílice es generalmente alta, aunque en varios casos se encuentra en proporción más o menos semejante a la de las aguas ordinarias, esto es debido a que ha habido precipitación; ya se ha dicho que hay una relación entre la sílice, magnesio y el pH y también el tiempo que tiene influencia sobre la coagulación o formación del silicegel.

La cal y magnesio son por lo general bajos, como que estos elementos no se subliman fácilmente, su cantidad más o menos grande

proviene de las rocas que atraviesan y es de notar que con frecuencia contrario a la regla general en las aguas dulces, el magnesio excede al calcio y que con frecuencia contienen bastante ión ferroso que es isomorfo de la magnesia.

El radical sulfúrico, por regla general es más abundante que el cloro, lo que es debido a que en las rocas del interior de la tierra el azufre es mucho más abundante que el cloro. En el agua No. 1 se nota lo contrario, lo que interpreta que el agua pasó por rocas que contienen cloruro de sodio.

En estas aguas se encuentran algunas veces cantidades notables de Fe, férrico, y de Al, elementos que en las aguas ordinarias no existen, como ya lo he demostrado antes, no obstante que en muchos análisis se informa de su presencia. En las aguas ácidas esos elementos son solubles y los tomaron del conducto que trae estas aguas.

Se encuentran también trazas de algunos de los elementos volátiles como Sb, As y Hg, en muchos de los lodos de las fumarolas, he encontrados cristales microscópicos de cinabrio. En las fumarolas de baja temperatura se encuentra ácido bórico, que lo he calculado como radical ácido, pero que tal vez sea más correcto considerarlo como sílice, entre los cuerpos neutros. Se encuentra también amoníaco que es un producto de la emanación volcánica de temperaturas inferiores a la crítica del agua, pero superior a la de su ebullición. El sulfuro de hidrógeno sólo se encuentra en los de baja temperatura.

Para terminar este capítulo daremos algunos ejemplos de aguas que en cierto modo pudieran llamarse anormales por contener elementos que no son frecuentes en las aguas naturales.

Nitratos: Aguas que contienen en abundancia el radical nítrico están ejemplificadas en los análisis 1, 2 y 3, en las cuales la proporción de este radical es relativamente elevada. El nitrato proviene siempre de la oxidación de las materias orgánicas nitrogenadas y para éste se requiere que el medio sea ligeramente alcalino. Aguas nítricas las hemos visto manar en muy pequeñas cantidades de las aguas de las cuevas de guano, en donde algunas veces son relativamente ricas en fosfatos, como en el caso del análisis No. 1. En las aguas que salen de los establos o de las estercoleras son con frecuencia muy ricas en nítrico y por esto se recomienda que se le agregue al estiércol, cal o ceniza con el objeto de proporcionar un medio alcalino en que se puedan formar los nitratos, pues los organismos que hacen esta transformación requieren abundancia de materia orgánica, alcalinidad apropiada, mucho oxígeno y una cantidad moderada de agua. En el Lago de Texcoco hemos visto lugares en donde los nitratos se concentran y éstos son lugares ricos en materias orgánicas, a la orilla del lago, pero en los lugares en donde el suelo está solamente ligeramente húmedo. Pequeñas cantidades de nitratos son muy comunes en todas las aguas naturales y provienen de la oxidación de la materia orgánica.

Nitritos: Algunas veces se encuentra el radical NO_2, pero siempre en muy pequeñas cantidades, en los suelos la oxidación a nítrico sólo se hace pasando por nitroso. El radical nitroso es muy venenoso para

Análisis de aguas poco comunes

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ca	149	300	185	608	482	346	328	288	—
Mg	6	93	60	57	206	25	106	31	—
Na	16	437	41	48	1552	49	45	16	44
K	h	230	7	4	23	—	36	27	—
CO_3	95	442	30	—	81	—	—	—	—
SO_4	38	485	324	2727	h	6170	4270	5552	3003
Cl	25	568	63	7	4026	3	22	—	—
SiO_2	20	48	30	36	20	108	68	nd	107
Ba					50.3				
Sr					4.6				
NH_4					2				
Cu						4			
Cd				1		9			
Zn				454		2420			
Fe"				275	158	476	157	134	
Mn"				3	6.6	2			
Al				8		142	51	74	466
Fe"'									83
NO_3	31	851	420						7
PO_4	110								
Br					4.6				
Suma	490	3454	1160	4228	6616	9754	5083	6062	3710

En porciento de valores de reacción

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ca	86.2	31.6	57.4	49.8	21.0	15.4	49.1	56.7	0
Mg	5.7	16.1	30.5	46.6	20.0	82.7	42.3	36.4	0
Na	8.1	52.3	12.1	3.6	59.0	1.9	8.6	76.9	100.0
CO_3	50.1	27.0	6.2	6.5	3.2	—19.3	—38.5	—45.2	—49.2
SO_4	22.6	18.5	41.5	93.2	0	80.7	61.2	54.8	50.7
Cl	27.3	54.5	53.2	.3	96.8	h	.3	0	.1

1 Clarke 197-D. Agua que mana de una galería abierta en arcilla en Viry, Siene-et-Oise, Francia.
2 Clarke 197-F. Agua de pozo Sagrado en Zem-Zem en la Mecca. Los nitratos se le atribuyen a la contaminación por los hombres; pero su cantidad parece ser demasiado grande para esta explicación.
3 Clarke 197-E. *Manantial Valette en Cransac*, Aveyron, Francia. El agua mana debajo de mantos de carbón en donde ha habido incendios, los nitratos evidentemente que provienen de la oxidación de las materias nitrogenadas contenidas en el carbón.
4 Clarke 189-A. Agua que sale de una mina en la región zincífera de Missouri.
5 Clarke 184-L. Manantial ferruginoso de Spa, Harrogate.
6 Clarke 189-B. Agua de otra mina de la misma región que el 4.
7 Clarke 198-B. Manantial de Oak Orchard, Alabama, Gensee County, New York.
8 Clarke 198-A. Manantial ácido de Tuscarora, 9 millas al sur de Brantford, Canadá.
9 Clarke 198-C. Manantial a 9 millas al NW de Jonesville, Lee County, Virginia.

---

los organismos que producen el ácido nítrico y aun para los del nitroso, por lo cual este radical es transformado a medida que se forma y sólo existe en huellas. El fenómeno inverso: la reducción del nítrico a nitroso indica condiciones anaerobias y en este caso la cantidad de nitroso puede ser algo mayor; pero hasta donde tengo noticias raras veces excede de unas cuantas partes por millón.

Fosfórico: El fósforo forma tres tipo de sales. El primero que está formado por el PO_4^{---}, *tiene un pH de 12.32 y que por lo* tanto las soluciones de sus sales tienen una reacción fuertemente alcalina, se ve que sus sales son aún más disociables que aún los carbonatos. Los fosfatos de este tipo son prácticamente insolubles en tratándose de la mayor parte de los metales solamente los alcalinos son fácilmente solubles en las aguas, por lo cual este radical sólo debe buscarse en aguas que tengan una reacción fuertemente alcalina y que no contengan calcio ni magnesio; así encontramos fosfatos en cantidades relativamente altas en las aguas superficiales del lago de Texcoco y en las aguas del Lago Searles en California. Se conocen sales que son derivadas del radical HPO_4^{--} cuyo pH es 7.13, que es ligeramente mayor que el que corresponde al radical bicarbónico, los fosfatos de los metales bivalentes, que por causa de la abundancia del calcio se considera el fosfato dicálcico, es ligeramente soluble en las aguas que contienen abundante CO_2 en solución y en las que debe existir el radical bicarbónico; en todas o casi todas las aguas de este *tipo se encuentran fosfatos, cierto* que en cantidades sumamente pequeñas, que por lo general no son determinadas e informadas en los análisis de las aguas naturales; pero esto es de importancia capital, pues es la forma en que las plantas toman este elemento que es indispensable para su desarrollo normal. En los análisis agrícolas de la

solución del suelo, siempre se hace esta determinación, que sirve para poder determinar la fertilidad del suelo. En el caso del análisis No. 1, parece que aquí, la cantidad relativamente alta de fósforo es debida a que esta solubilidad de los fosfatos es aumentada por la presencia de materias orgánicas, que forman complejos con el fosfato y de esta manera llevadas en solución; pero para que haya esta cantidad de fósforo es indispensable que el agua tenga oportunidad de tomarlo de alguna parte, por lo cual el agua en cuestión debe provenir o haber atravesado alguna roca rica en fosfatos, como una fosforita o mejor aun, por su contenido alto en NO_3, viene de una cueva de guano, aunque esto no lo dice la descripción del manantial. El tercer radical $H_2PO_4^-$ tiene un pH de 1.96, de manera que es tan ácido como el sulfúrico y por lo mismo hay que esperarlo sólo en aguas que sean muy ácidas, todos los fosfatos de este tipo son solubles en el agua. Si en las aguas ácidas no se informa de que haya una cantidad de fosfórico es debido a que este radical se encuentra en las rocas en cantidades muy pequeñas y con frecuencia dentro de minerales poco solubles en el agua que por lo msimo no tiene oportunidad de tomarlo; pero cuando se busca, usando métodos analíticos sensibles, invariablemente se encuentra.

Arsénico.: Este elemento se encuentra en muchas de las aguas naturales que provienen de aguas volcánicas, pues los compuestos arsenicales son bastante volátiles. Generalmente se encuentra bajo la forma de radical del ácido arsénico, que es isomorfo con el fosfórico y por lo mismo no es de esperarse sino en aquellas aguas que son muy ácidas o que contienen mucho gas carbónico o en las aguas francamente alcalinas. En las aguas de los ríos, no se encuentran generalmente. Su cantidad es pequeña, pero en algunos casos llegan a cantidades que pueden ser tóxicas. En los cuadros en donde se han dado los análisis de las aguas volcánicas se verá que en algunos casos se ha consignado la presencia de arsénico y creo que este elemento está más distribuído que lo que aquí aparece, por no haber sido buscado por los que hicieron los análisis de las aguas. En el caso de las aguas del Lago Searles, se han encontrato huellas de AsO_4; en el Lago de Texcoco, que es muy parecido, no se ha buscado este radical, pero estoy seguro que se encuentra aunque en cantidades insignificantes; en los análisis que he practicado, este radical debí haberlo determinado con fosfórico. En las aguas carbonatadas también se ha mencionado la presencia de arsénico. En las aguas ricas en carbónico se encuentra el arsénico, siempre acompañado por el fosfórico. Bouquet (1) ha hecho numerosos análisis de las aguas de los manantiales de Vichy, en Francia, y ha encontrado arsénico, que calculado como Na_3AsO_4 oscila entre 2 y 3 p.p.m. y en estas mismas aguas el Na_3PO_4 es de huellas a 314. Las aguas de Carlsbad en Alemania, también contienen cantidades apreciables de arsénico y tal vez por esto tengan las pre-

(1) Enciclopedia Química de Frémi, Eaux minerales.

piedades tóxicas que les atribuye, pues es bien sabido que el arsénico en pequeñas dosis es un estimulante de la asimilación de los alimentos.

Antimonio: Este elemento se encuentra informado muy raras veces en las aguas volcánicas y acompañando al arsénico, del cual es homólogo, pero como este elemento es más fácilmente hidrolizable dando compuestos insolubles. Es ciertamente menos frecuente que el arsénico y también es menos volátil, pero es que generalmente se encuentra en cantidades muy pequeñas y sólo se busca en casos excepcionales.

Selenio: Este elemento se encuentra algunas veces en las aguas, en cantidades muy pequeñas y probablemente bajo la forma de radical selenioso SeO_3^{--}. Se concentra en algunos suelos y de éstos lo toman las plantas, las que a su vez son ingeridas por los animales o el hombre y puede producir envenenamientos crónicos.

Esto pasó hace algunos años en Irapuato, Gto. Se comenzó a notar una enfermedad extraña que no había sido observada antes y que afectó tanto a los humanos como a los animales. Según Horace G. Byers (2), las aguas que provienen del río de Guanajuato contienen 0.2 p.p.m. de Se; el limo que este río trae en suspensión 8 p.p.m. y en los suelos que se riegan con estas aguas se han encontrado de 1.5 a 6; en los vegetales que se cultivan en este suelo de 1 a 120. Aun en las verduras que se compraron en el mercado de Irapuato contenían de 5 a 70 p.p.m. En Guanajuato se ha encontrado el mineral guanajuatita que es el Bi_2Se_3, el que es dejado en los xales que resultan del beneficio de la plata y que es arrastrado por las aguas de los ríos, de aquí que en las aguas de este río se encuentra selenio. El selenio se encuentra generalmente acompañando al azufre en los sulfuros primarios, y éste se oxida como el azufre, pero no hasta el grado de ácido selénico, sino que se queda en el de selenioso, el que es fácilmente reducido y precipitado, por lo cual no es muy común en las aguas de los ríos salvo en las proximidades de las rocas seleníferas. Kenneth T. William y Horace G. Byers (3) han estudiado las aguas del río Colorado y algunos de sus afluentes, con la mira de investigar su contenido en selenio; y han llegado a la conclusión de que el río propiamente dicho contiene aguas con selenio; pero en puntos en donde recoge agua que provienen del drenaje de terrenos irrigados, llega a contener hasta 2.68 p.p.m. de Se; en los drenes directamente se ha encontrado en su agua hasta 4 p.p.m.; y en algunos suelos salinos de la región se ha encontrado hasta 260 p.p.m.

Azufre: Es muy frecuente encontrar aguas que tienen un olor más o menos pronunciado a hidrógeno sulfurado y en las cercanías

(2) Industrial and Engineering Chemistry, 29—(1937) p. 1200-2.

(3) Industrial & Engineering Chemistry, Analytical Edition. 7—(1935) p. 431-2.

de estos manantiales todos los objetos de plata se ennegrecen. Estas aguas provienen de lugares en donde las condiciones han sido reductoras y que los sulfatos, en ausencia de oxígeno son reducidos a sulfuros, los cuales son descompuestos por el CO_2 en presencia del agua y de ahí su hidrógeno sulfurado: por supuesto que en estas aguas no hay oxígeno disuelto, pues si éste existe, el sulfuro de hidrógeno es oxidado a tiosulfatos, radical que en algunos casos se encuentra en las aguas de algunos manantiales y aun azufre elemento, sustancia que con frecuencia se encuentra depositada en algunas plantas acuáticas cerca de la salida de los manantiales sulfurosos. Este fenómeno de reducción de los sulfatos a sulfuros es tan común que con frecuencia llegan a los laboratorios aguas que han estado algún tiempo en las botellas y bien tapadas, en las cuales al destaparlas tienen un fuerte olor a hidrógeno sulfurado y que el químico, con toda razón, las clasifica como sulfurosas, y en cambio el geólogo de campo que tomó la muestra sabe que no hay tal agua sulfurosa. En estos casos la reducción es de origen bioquímico y se necesita la presencia de materia orgánica, cuya combustión genera la energía necesaria para la degradación de SO_4^{--} a S^{--}. En el caso de las aguas juveniles, también se encuentra hidrógeno sulfurado y a veces con bastante abundancia, y sólo en las fuentes de baja temperatura y se nota, como lo veremos más adelante, que el carbónico disminuye y el sulfuro aumenta. En este caso, no sé qué explicación se pueda dar a este fenómeno.

Entre los radicales positvos tenemos:

Hidrógeno: En los ejemplos que hemos presentado se han dado algunos de aguas ácidas, que son las que contienen el ión hidrógeno en concentraciones mayores de las que corresponde al agua neutra, en este caso hay que admitir que hay hidrógeno o como generalmente se dice ácido libre. En este grupo caen varias de las aguas volcánicas, generalmente el radical predominante es el sulfúrico, que evidentemente viene de la oxidación de los sulfuros en el interior de la tierra, pero hay el caso en donde el cloro está en exceso; creo que en este caso el agua juvenil atravesó un manto que contiene cloruro y de aquí que este radical sea abundante. (Véase página 54 análisis 1). En algunos de los análisis de aguas de la página 54, se encuentran algunas que contienen una cantidad notable de radical bórico, en exceso del que se requiere para neutralizar los radicales ácidos y en este caso el exceso se calculó como ión hidrógeno; aunque el bórico es un ácido tan débil, que en su mayor parte se encuentra no ionizado. Ya se habló antes de que para poner los análisis de aguas caídas en el diagrama triangular, el ácido libre se ha calculado como CO_3 negativo, en el sentido de que si el CO_3 representa acidez, el mismo radical negativo representará alcalinidad y el triángulo correspondiente en vez de colocar el CO_3 en el vértice superior teniendo la base SO_4—Cl horizontal, en el caso de las aguas ácidas se pone el vértice del —CO_3 hacia abajo, en uno y otro caso se aprecia la proporción relativa entre

los ácidos fuertes divalentes y monovalentes en la línea que pase por el punto indicando el análisis del agua y paralelo a la línea horizantal.

Amonio: Este radical se encuentra en las aguas volcánicas y que provienen del interior de la tierra, se encuentra en los lugares en donde la temperatura de salida de los gases volcánicos es del orden de los 300°C que es donde se condensa y de aquí es tomada por el agua que ya se ha condensado. Cuando estas aguas se mezclan con las de los ríos, en donde hay calcio disuelto en favor del CO_2 el ión amonio se desprende y sólo quedan las cantidades que normalmente se encuentran en las aguas de los ríos que es, generalmente, sólo de fracciones de p.p.m. En las aguas de los ríos este elemento se forma a expensas de la materia orgánica nitrogenada que por degradaciones sucesivas llega a amoníaco.

Litio: Este metal del grupo alcalino, es muy común encontrarlo en pequeñas cantidades en las aguas que provienen de regiones volcánicas, y en los ejemplos dados vemos que este material aparece con frecuencia, aunque me parece que los resultados consignados tienden a ser algo altos, debido al método que se usa en esta determinación y de que los resultados obtenidos no se comprueban por el espectroscopio. En las aguas del Lago Searles el litio existe en muy pequeñas cantidades y en la actualidad se está explotando este elemento; en las aguas del Lago de Texcoco no he podido encontrar las más ligeras huellas de litio, aún operando con cantidades relativamente grandes de sales. En las aguas del Peñón de los Baños, en las que brotaron de la Hacienda de San Juan de Aragón en 1908, y en las de algunos pozos profundos he podido comprobar la presencia de este elemento, pero no en el lago. Como explicación se ha dado que el grupo Li, Mg puede reemplazar al Al en las arcillas. Alguna vez, que tenga la oportunidad quiero buscar Li en las arcillas del Lago de Texcoco.

Cesio y Rubidio: Sé que en algunas aguas se han encontrado estos elementos en muy pequeñas cantidades, pero no tengo ningún ejemplo que ofrecer, pues en todos los análisis que he visto no los informan.

Bario y Estroncio: Estos elementos son del segundo grupo del sistema periódico, pero forman sulfatos muy poco solubles, como puede verse por el cuadro siguiente:

Sustancia	Prod. de sol.	t°C	Solubilidad p.p.m.
$BaSO_4$	0.87×10^{-10}	18	1.23 de Ba
"	1.08×10^{-10}	25	1.43 " "
"	1.93×10^{-10}	50	1.93 " "
$SrSO_4$	2.77×10^{-7}	2.9	46.3 " Sr
"	3.81×10^{-7}	17.4	54.3 " "

El bario es mucho más común que el estroncio en la naturaleza, pero por su mayor solubilidad del $SrSO_4$ en las aguas es más fácilmente presente; sin embargo, los análisis de aguas, raras veces lo señalan y siempre en compañía del bario. Este último tiene un sulfato tan poco soluble que sólo debe encontrarse este elemento en la proporción má-

xima de 2 p.p.m.; sólo en algunas aguas que no contienen sulfatos, que son muy raras, como el agua No. 5 de la página 57, puede haber una cantidad apreciable. Me parece que si en los análisis de las aguas minerales no se señala la presencia del estroncio con más frecuencia, es debido a que no se investiga por este elemento.

Fierro: Este elemento se encuentra bajo dos formas: la bivalente que es el grupo del magnesio y la trivalente o férrica que es del grupo del aluminio. La primera o sea la forma ferrosa, se encuentra con frecuencia en las aguas naturales, pero a condición de que no contengan ni oxígeno libre ni hidrógeno sulfurado; por esto es que no es muy frecuente en las aguas ordinarias. Como el magnesio su grado de disociación electrolítica es semejante a la del magnesio, por lo cual sus soluciones son neutras. En agua pura la solubilidad de su carbonato es muy pequeña, su producto de solubilidad es 3.14×10^{-11}, pero en presencia de gas carbónico su solubilidad aumenta, por esto es de esperarse que este elemento exista en las aguas carbonatadas, como es generalmente el caso, pero su cantidad es siempre relativamente pequeña, cantidades grandes de este cuerpo sólo se encuentran en las aguas ácidas.

Los compuestos ferrosos son poco estables, en presencia del oxígeno libre, pues tienen un potencial alto de oxidación:

$$Fe'' = Fe''' + e \quad \text{con } +0.782 \text{ voltios}$$

el carbonato férrico no es estable y si la concentración del ión hidrógeno no es grande, pH mayor de 5, se forma el hidróxido de fierro que es muy poco soluble y se precipita. Por esto sucede que muchas de las aguas que contienen fierro al salir del pozo o manantial son claras y transparentes, pero en cuanto se ponen en contacto con el aire éstas se vuelven turbias y de color de ocre. Un ejemplo de estas aguas lo tenemos en las del pozo del Campamento de Irrigación en San Juan de Aragón, D. F. Cuando las aguas son ácidas pueden contener cantidades de ión ferroso como puede verse en algunos de los ejemplos de la página 57. Estas aguas en contacto con el aire no se ponen turbias pues el compuesto férrico resultante es soluble en aguas que tengan un pH menor de 4.

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O^{--} = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Por la reacción anterior se ve que esta oxidación tiende a disminuir el ácido libre y cuando éste se consume totalmente viene la hidrólisis de las sales férricas con lo que el agua se vuelve turbia o mancha de color amarillo ocre las piedras del lecho del río cercanas al manantial; como el ácido libre también es neutralizado por los iones calcio y magnesio que se encuentran en las aguas de los ríos con que se mezclan las aguas de los manantiales ferruginosos, el fierro férrico se precipita y muy pronto las aguas están completamente libres de fierro, conservando tan sólo una pequeña cantidad de que ya se ha hablado y que se mantienen en solución merced a la materia orgánica. A las aguas

ferruginosas también se les llama celibeas, por una ciudad del Ponto en Asia Menor que era notable por sus artífices expertos en los trabajos en fierro y acero.

El manganeso se parece mucho al fierro, pero como en las rocas la proporción de manganeso es muy inferior a la del fierro, este elemento se presenta en pequeñísimas cantidades y siempre acompañando al fierro ferroso. Como el fierro, en solución alcalina o débilmente ácida, de pH menor de 5, en presencia del oxígeno iónico tiende a oxidarse a compuestos de manganeso trivalente o tetravalente, sustancias *que son prácticamente insolubles en el agua y dan compuestos de* color café, llegando a ser casi negra, y se precipitan o pueden quedar en suspensión. Si las aguas son ácidas no tienen tendencia los compuestos manganosos a pasar a mangánicos y por lo tanto pueden quedar en solución por más tiempo que los compuestos de fierro.

Zinc: Este metal da sales o compuestos que son isomorfos con los de magnesio, pero se encuentra en cantidades tan pequeñas en las rocas, que la inmensa mayoría de las aguas están libres de este elemento; pero en las aguas que provienen de los laborios hechos en minas que en su mena se encuentran sulfuros de zinc, por oxidación dan sulfatos y este ión queda en solución aun en aguas con un pH de 7 o poco mayor; si el pH es cercano pero inferior a 7 el Zn se precipita como hidrosilicato de fierro de la composición de la calamina, $(ZnOH)_2SO_4$, y si es de 7 o poco mayor el zinc es precipitado como smithsonita, $ZnCO_3$. El cadmio que es muy semejante al zinc y con frecuencia su acompañante, también se encuentra algunas veces en las aguas de las minas, pero su proporción es mucho menor.

Cobre: Este elemento sólo se encuentra en las aguas ácidas y proviene de la oxidación de los sulfuros; al ser neutralizadas las aguas ácidas por los carbonatos de las rocas o mejor por los que se encuentran en las aguas naturales, este elemento se precipita como hidrocarbonatos de cobre, azurita o malaquita. En las minas de Río Tinto, España, en los terrenos hay grandes cantidades de menas que por su baja ley en cobre no son costeables para su explotación; estos terrenos están expuestos a la intemperie y las aguas de lluvia, cargadas de oxígeno oxidan las pequeñas cantidades de sulfuros de fierro y de cobre a sulfatos, por lo cual mana de estos montones una agua ácida y que contiene *una cantidad apreciable de cobre; estas aguas la conducen por* unos acueductos de madera en los que ponen pedacería de fierro, la que se disuelve en las aguas dejando cobre en lugar de fierro. El cobre se obtiene bajo una forma esponjosa el que se puede reducir a panes, metiéndolo a una prensa hidráulica y así se vende bajo el nombre de cobre de cementación.

Entre los metales trivalentes ya hemos mencionado al fierro férrico, que sólo existe en aguas ácidas, pero el otro elemento que algunas veces se encuentra en las aguas ácidas es el aluminio. Este elemento también es trivalente y sus soluciones de sus sales tienen una reacción ácida. *Existen también sales del radical monovalente* AlO^-, que tiene un carácter muy débil de ácido y que puede existir en aguas fuerte-

mente alcalinas. Existe otro radical divalente, el AlOH que es anfótero del cual sus sales son solubles o más bien se forman suspensiones coloides muy estables y que se pueden confundir con verdaderas soluciones. En caso de que una agua contenga los iones férrico y aluminio ese último es el que se precipita al último, por lo cual puede haber y hay aguas que tienen una reacción ácida o casi neutra que contienen aluminio bien sea en solución iónica, como los otros elementos o tal vez mejor en solución coloide muy peptizada que no pueden separarse por filtración y que ni aún son visibles y producen un ligero enturbiamiento.

Sólo nos resta hablar de la materia orgánica casi invariablemente presente en las aguas, pero este punto pienso tratarlo en la parte de la biósfera.

Un principio de geoquímica es la omnipresencia de todos los elementos estables en todas partes; pero de éstos algunos están presentes en grandes cantidades, otros en cantidades que con poco esfuerzo se pueden encontrar y determinar y que en algunos casos se presentan en cantidades, si bien no grandes sí bastante apreciables. En la mayoría de los casos estas sustancias se desprecian y el analista no se toma el trabajo de estudiarlas porque ocupan mucho tiempo y no tienen importancia para el uso a que se destina el agua. Hay otros elementos que sólo se encuentran en cantidades tan pequeñas que por lo general escapan a los métodos ordinarios de rutina en los análisis de aguas y se necesitan técnicas especiales y métodos de concentración, más o menos laboriosos, para poderlos estudiar, lo que se hace cuando se trata de trabajos de investigación. Un ejemplo de esta índole, sería la investigación de huellas de Zn en todos los manantiales y extractos de suelo de una región para ver la distribución del Zn.

Otros elementos nunca se han encontrado en las aguas naturales como por ejemplo los metales nobles, sin embargo puede decirse que la plata y el oro forman una excepción ya que cuando son buscados por métodos muy elaborados si es posible encontrarlos (el caso del oro). Si un químico con muchos elementos de laboratorio, tiempo y dinero se propusiera encontrarlos seguramente que podría lograr su objeto.