

ANÁLISIS MULTIVARIADO DE LA HIDROQUÍMICA DE LA CIUDAD DE PIGÜE (PROVINCIA DE BUENOS AIRES)

USUNOFF, Eduardo J.¹

RESUMEN

El estudio se realizó sobre 45 muestras de agua extraídas del sector urbano y suburbano de la ciudad de Pigüé (Provincia de Buenos Aires), con determinaciones analíticas de iones mayoritarios, nitrato, conductividad eléctrica y pH. Para un mejor tratamiento con técnicas multivariadas, las variables se normalizaron con un algoritmo que minimiza una función de la asimetría y de la curtosis. La aplicación del análisis de correspondencias permitió identificar variables (Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}) y muestras que no participan de los fenómenos hidroquímicos más importantes, y que fueron eliminadas. Un segundo intento, que logró explicar con dos factores el 94 % de la varianza del sistema, muestra una asociación entre bicarbonato y calcio y una oposición a sodio. Se interpretó como una disolución de carbonatos y la acción de intercambio iónico, ambos fenómenos cualitativamente ratificados por la presencia de sedimentos finos con horizontes de tosca. Además, se comprobó que las muestras están próximas al equilibrio con calcita. El modo Q de componentes principales demostró que el origen de las aguas es único. La evolución química parece estar afectada por acciones antrópicas, cuyo signo se advierte en la alta correlación entre los tenores de nitrato y de cloruro.

ABSTRACT

The study was carried out over 45 water samples taken from the urban and rural areas of Pigüé (Buenos Aires Province), with measurements of major ions as well as nitrate, electrical conductivity, and pH. To achieve a better assessment by multivariate techniques, the variables were normalized using an algorithm which minimizes a function of the skewness and the kurtosis. Application of correspondence analysis identified variables (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) and samples which do not participate of the main hydrochemical phenomena, and were filtered out. A new attempt, with 94 % of the variance explained by two factors, showed a calcium-bicarbonate association and opposition to sodium. Carbonate dissolution and ion exchange were postulated as the acting phenomena, which are qualitatively justified by the presence of calcium carbonate-carrying fine sediments. Moreover, samples are close to equilibrium with calcite. Principal components (Q-mode) suggested a unique water source. The chemical evolution seems to be affected by manrelated effects, with a high correlation between nitrate and chloride contents.

INTRODUCCION

Como parte de las tareas vinculadas a la ubicación de un sector apto para la explotación de aguas subterráneas, en abril de 1993 se efectuó una campaña de toma de muestras de agua en pozos del sector urbano y suburbano-rural de la ciudad de Pigüé, Partido de Saavedra, Provincia de Buenos Aires (IHLLA, 1993).

El total de muestras fue de 45 (44 de captaciones y una del Arroyo Curamalal Chico), con determinación analítica de los contenidos de calcio, magnesio, sodio, potasio, cloruro, sulfato, nitrato, carbonato y bicarbonato, además de la medición de la conductividad eléctrica, el pH y la temperatura. La integridad de los análisis químicos se realizó mediante un código digital diseñado a tales efectos (Usunoff y Morano, en prensa).

Este trabajo muestra los resultados de la aplicación de métodos multivariados con el objeto de obtener una caracterización primaria de la hidroquímica del sistema.

¹ Instituto de Hidrología de Llanuras (IHLLA), Intendente Giraut s/n (7300) Azul, Buenos Aires, TE 0281-22903, FAX 0281-22000

NORMALIZACION DE LOS DATOS

Las variables químicas, al igual que buena parte de las variables que caracterizan a los sistemas naturales, generalmente se distribuyen de forma no normal, y muy frecuentemente log-normal (Ahrens, 1954; Shaw, 1961; Nicolli et al., 1985). Esto atenta contra la correcta aplicación de los métodos estadísticos paramétricos. Para solucionar este inconveniente, Howarth y Earle (1979) han desarrollado un algoritmo que normaliza o "regulariza" la distribución de los datos a través de la minimización de funciones del tipo:

$$F_1 = |S|, \text{ o bien, } F_2 = W |S| + |3 - K|$$

$$S: \text{ asimetría} = \sum (x-\mu)^3/n\sigma^3$$

$$K: \text{ curtosis} = \sum (x-\mu)^4/n\sigma^4$$

W: constante (peso)

μ : media de los valores transformados

σ : desviación típica de los valores transformados

n: número de observaciones

La adopción de los algoritmos mencionados, aplicados a la base de datos químicos disponible, derivó en una aceptable normalización, tal como se muestra en la Tabla 1.

ANALISIS DE CORRESPONDENCIAS

El análisis de correspondencias establece un esquema de regresiones lineales simultáneas con escalamiento dual, de forma tal que la interpretación de los grupos de variables y de muestras se hace sobre un mismo espacio factorial. Esta característica es altamente beneficiosa pues, de acuerdo con lo expuesto en el trabajo de David et al. (1977): (a) los agrupamientos de muestras identifican a individuos pertenecientes a una misma familia, (b) la proximidad de las variables en el gráfico bidimensional es un índice de su correlación, y (c) la cercanía de variable/s y muestra/s podría ser un signo de caracterización de procesos químicos.

Debe mencionarse, sin embargo, que la proximidad de puntos en un espacio bidimensional no significa necesariamente que dichos puntos estén cercanos en el espacio real (multidimensional). Para salvar esta posible indeterminación, es necesario calcular las contribuciones absolutas de las variables o de las muestras en los factores, así como las contribuciones relativas de los factores extraídos (David et al., 1977; Greenacre, 1984).

Aplicada a la matriz de datos normalizada, esta técnica reveló que los dos primeros factores explican el 76 % de la varianza del sistema. A pesar de esta aparente buena definición, el análisis de las contribuciones absolutas y relativas indicó que algunas variables y muestras no participan de los procesos químicos relevantes (Tablas 2 y 3). En virtud de ello, se decidió:

- a) la eliminación de las variables Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} (su aporte a los factores 1 y 2 no es destacable).
- b) la aceptación de las muestras que cumplieran con al menos una de las condiciones siguientes: (1) que su contribución absoluta fuera \geq a la media más la desviación típica, o (2) que la suma de las contribuciones relativas de los primeros dos factores fuese significativa ($\geq 70\%$).

Con la base de datos así depurada, se aplicó nuevamente el análisis de correspondencias, con extracción de dos factores (94 % de varianza explicada). La distribución resultante de variables y muestras, en el plano de los dos primeros factores, se indica en la Fig.1. Resulta destacable la asociación de bicarbonato-calcio y su oposición a la variable sodio. Una primera interpretación sería la disolución de carbonatos y la existencia de intercambio iónico sodio-calcio. La disponibilidad de carbonatos está verificada por la presencia frecuente de horizontes con tosca en los perfiles de pozos del área. Por otro lado, buena parte del paquete sedimentario es de granulometría fina, lo que brindaría el soporte para los fenómenos de intercambio. Con respecto a las

muestras, existe un grupo (asociado al sodio) que se corresponde con pozos situados principalmente en el sector urbano de Pigüé, en tanto que un segundo grupo (asociado al bicarbonato y al calcio) nuclea a muestras del ámbito suburbano-rural (aguas arriba de la dirección general del flujo subterráneo de agua). En general, por tanto, puede hablarse de aguas "puras" (ámbito rural) y "aguas evolucionadas" (ámbito urbano). Nótese que la muestra del Arroyo Curamalal Chico (A1) pertenece al primero de los grupos mencionados.

Es conveniente abundar en detalles con respecto a la postulada disolución de carbonatos. Aunque no represente exactamente a la realidad, puede imaginarse que el material carbonático solubilizable está representado por calcita. Puesto que el pH no varía demasiado (media: 7.57; desviación típica: 0.28), como así también la fuerza iónica, μ (media: 0.0111; desviación típica: 0.0661), es posible calcular los valores medios de los coeficientes de actividad para iones monovalentes, α_1 (media: 0.89; desviación típica: 0.0169), e iones bivalentes, α_2 (media: 0.66; desviación típica: 0.0461). Con estos datos, y considerando la reacción de disolución en equilibrio de calcita



puede plantearse la ley de acción de masas:

$$K_{\text{calcita}} = \frac{(\text{Ca}^{++}) \times (\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}^+)} \approx 10^{1.987} \text{ (Handa, 1975)}$$

Si se reemplazan las actividades por el producto de las concentraciones y de los coeficientes de actividad:

$$\frac{\alpha_2 [\text{Ca}^{++}] \times \alpha_1 [\text{HCO}_3^-]}{\alpha_1 [\text{H}^+]} \approx 10^{1.987}$$

Finalmente, para pH = 7.57, y efectuado las conversiones necesarias para trabajar con ppm, se llega a la siguiente expresión:

$$[\text{Ca}^{++}] \times [\text{HCO}_3^-] \approx 10^{3.99}$$

Si se toman logaritmos, la expresión obtenida responde a la ecuación de una recta, que se ha graficado en la Fig.2. En la misma figura se representa la posición de las muestras. Se observa que un número significativo de las mismas están en el campo de sobresaturación. Esto no significa que exista una precipitación efectiva de calcita porque, en principio, el cálculo efectuado elude toda consideración a la cinética de la reacción. De hecho, en ocasiones se alcanzan valores de 3 o 4 veces el producto de solubilidad sin que existan evidencias de precipitación (Stumm y Morgan, 1981). En todo caso, la conclusión relevante a obtener de la Fig.2 es que es plausible imaginar que la caracterización hidroquímica de la zona estudiada guarda relación con la disolución de carbonatos.

ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Este método se aplicó para verificar el grado de correlación de las muestras y, de ello, la obtención de indicios con respecto a la existencia de aguas de distintos orígenes. Desde el punto de vista estadístico-matemático, esto implica operar sobre la transpuesta de la matriz de datos, y el análisis se denomina modo Q. El resultado fue que el factor 1 explica el 99.81 % de la varianza del sistema, por lo que se concluyó que el tipo original de agua es único. Las diferencias químicas, más que a mezclas, responden al grado de evolución de las muestras individuales con respecto a fenómenos modificadores (de origen natural o de otro tipo).

RELACION ENTRE EL NITRATO Y EL CLORURO

Como se comentó en párrafos anteriores, el cloruro y el nitrato no parecen participar de los procesos

químicos destacables. Existe, sin embargo, una relación funcional entre estas especies disueltas. Un modelo de regresión lineal, mostrado en la Fig.3, definió la siguiente ecuación (concentraciones expresadas en ppm):

$$[Cl^-] = 29.45 + 0.213 \times [NO_3^-] \quad (r = 92\%)$$

Esta correlación, que sugiere un origen común, podría vincularse a la degradación antrópica de las aguas naturales. En efecto, además del aporte de nitrato proveniente de pozos ciegos - muchos de ellos aún en funcionamiento a pesar de la existencia de red cloacal - los vertidos domiciliarios se caracterizan por la carga extra de salinidad con respecto al agua de consumo, y el incremento en la concentración de cloruro aparece como un índice de ello. Esta hipótesis no invalida otras causas de la relación entre Cl^- y NO_3^- , aunque con los datos disponibles parece configurar la explicación más lógica.

CONCLUSIONES

La hidroquímica del área de estudio se caracteriza por la presencia de aguas de baja mineralización, de origen único, con fenómenos naturales de disolución de carbonatos e intercambio iónico, a lo que se suma el impacto antrópico. Este último aspecto se evidencia por la estrecha relación entre los contenidos de cloruro y de nitrato, especies que han sido vinculadas a los vertidos domiciliarios.

Sería deseable una continuidad de las mediciones para definir un modelo genuino del régimen químico, aunque el tratamiento con técnicas multivariadas ofrece explicaciones plausibles en la etapa exploratoria inicial.

BIBLIOGRAFIA

- AHRENS, L., 1954. The lognormal distribution of the elements. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, Part 1, 5:49-73; Part 2, 6:121-131.
- DAVID, M.; M. DAGBERT e Y. BEAUCHEMIN, 1977. Statistical analysis in Geology: Correspondence analysis method. *Quarterly of the Colorado School of Mines*, 72 (1):1-60.
- GREENACRE, M.J., 1984. Theory and Applications of Correspondence Analysis. Academic Press, New York, 364 p.
- HANDA, B.K., 1975. Geochemistry and genesis of fluoride-containing ground-waters in India. *Ground Water*, 13(3):275-281.
- HOWARTH, R.J. y S.A.M. EARLE, 1979. Application of a generalized power transformation to geochemical data. *Mathematical Geology*, 11(1):45-62.
- IHLLA. 1993. Hidroquímica del sector urbano y suburbano de la ciudad de Pigüé (Partido de Saavedra) y resultado de sondeos eléctricos verticales en locaciones seleccionadas. Informe IHLLA, 12 p.
- NICOLLI, H.; T. O'CONNOR; J. SURIANO; M. KOUKHARSKY; M. GOMEZ PERAL; L. BERTINI; I. COHEN; L. CORRADI; O. BALEANI y E. ABRIL, 1985. Geoquímica del arsénico y de otros oligoelementos en aguas subterráneas de la llanura sudoriental de la Provincia de Córdoba. *Academia Nacional de Ciencias, Misc. N° 71*, Córdoba, 112 p.
- SHAW, D., 1961. Element distribution laws in geochemistry. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 23:116-134.
- STUMM, W. y J. MORGAN, 1981. *Aquatic Chemistry*, 2nd. Ed. John Wiley and Sons, New York, 780 p.

TABLA 1.- Resultados de la normalización de los datos químicos

	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	CO ₃ ⁼	HCO ₃ ⁻	C.E.
Asimetría (S)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Curtosis (K)	3.28	4.13	2.80	3.35	5.47	2.58	2.54	2.13	2.33	3.46

TABLA 2.- Análisis de correspondencias: contribuciones absolutas (CA) de las variables y relativas (CR) para los factores 1 y 2.

Var.	CA(1)	CR(1)	CA(2)	CR(2)	CR(1)+CR(2)
Ca ⁺⁺	5.2	80	1.9	8.4	88.4
Mg ⁺⁺	21	62	18	16	78
Na ⁺	36	99	0.25	0.2	99.2
K ⁺	4.5	68	0.13	0.55	68.55
Cl ⁻	4.1	29	10	20	49
NO ₃ ⁻	6.9	61	0.0028	0.007	61.007
SO ₄ ⁼	4.4	27	6.4	12	39
CO ₃ ⁼	3.2	14	54	68	82
HCO ₃ ⁻	12	74	7.4	13	87
C.E.	2.6	71	1.9	15	86

TABLA 3.- Análisis de correspondencias: contribuciones absolutas (CA) de las muestras y relativas (CR) para los factores 1 y 2.

Nº	CA(1)	CR(1)	CA(2)	CR(2)	CR(1)+CR(2)
1	3.3	81	0.087	0.61	81.61
2	2.4	87	0.013	0.14	87.14
3	3.4	89	0.19	1.4	90.4
4	3.5	78	0.015	0.094	78.094
5	3	88	0.35	2.9	90.9
6	1.5	44	1.5	13	57
7	5.5	93	0.0072	0.035	93.035
10	0.76	32	4.3	51	83
12	1.4	55	1.3	15	70
13	7.6	84	1.4	4.3	88.3
14	1.7	34	9	51	85
15	0.24	26	1	31	57
16	0.28	9.1	2.9	27	36.1
17	9.5	93	0.4	1.1	94.1
18	1.4	77	0.01	0.16	77.16
19	0.087	2.9	6.8	65	67.9
20	1.3	33	4	30	63
21	0.89	42	0.59	8	50
22	0.034	1.4	1.4	16	17.4
23	1.9	92	0.11	1.5	93.5
24B	0.51	38	0.22	4.7	42.7
25	0.09	14	1.5	65	79
26	0.17	23	0.52	21	44
27	2.7	34	6.4	22	56
28	13	93	0.33	0.67	93.67
29	0.077	24	0.73	66	90
30	0.067	3.1	4.2	55	58.1
31	1.2	30	9	64	94
32	0.065	1.2	17	94	95.2
33	1.7	34	11	60	94
34	0.37	70	0.0082	0.44	70.44
35	0.39	58	0.0093	0.4	58.4
36	4	83	0.08	0.47	83.47
37	2.2	70	2.6	23	93
39	0.0034	1.7	0.053	7.2	8.9
41	0.085	7.5	1.4	35	42.5
42	0.041	2.1	1.1	16	18.1
43	0.18	20	1.4	43	63
44	5.5	84	0.69	3	87
45	2.4	63	1	7.8	70.8
46	0.14	2.2	1.6	7	9.2
47	0.029	9.2	0.021	1.9	11.1
49	0.73	37	2.4	34	71
51	1	72	0.2	4.1	76.1
A1	14	89	1.3	2.4	91.4

2.2297 2.2252 ==> Media
3.1816 3.4419 ==> Desv. típica

Figura 1.- Análisis de correspondencias: variables y muestras en el plano de los factores 1 y 2.

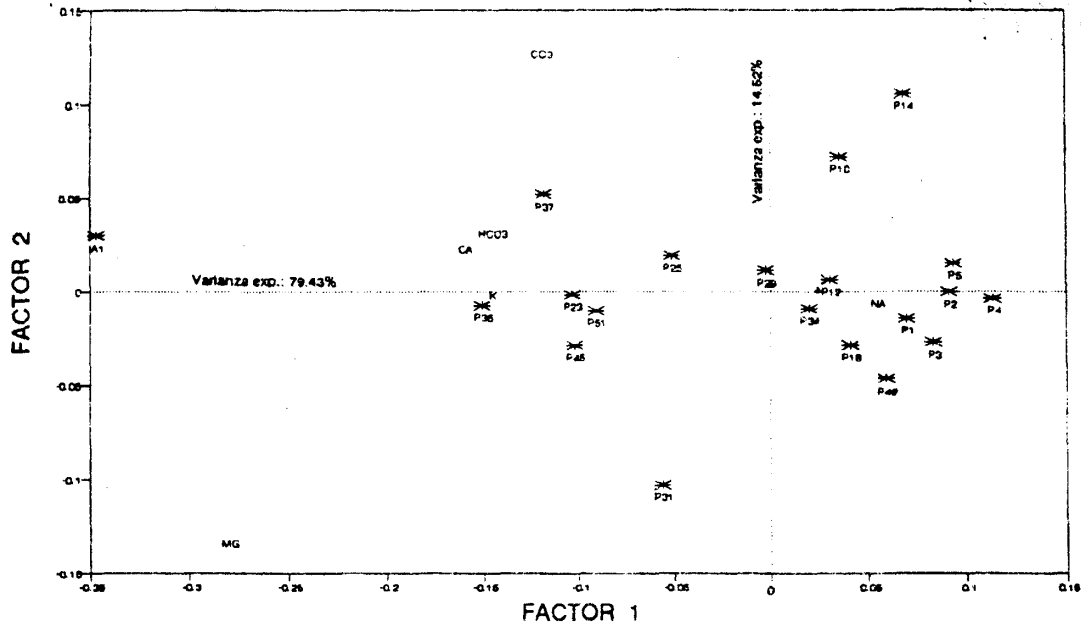


Figura 2.- Ubicación de las muestras en el plano de equilibrio con respecto a calcita (25 °C, pH = 7.57, $\mu = 0.0111$).

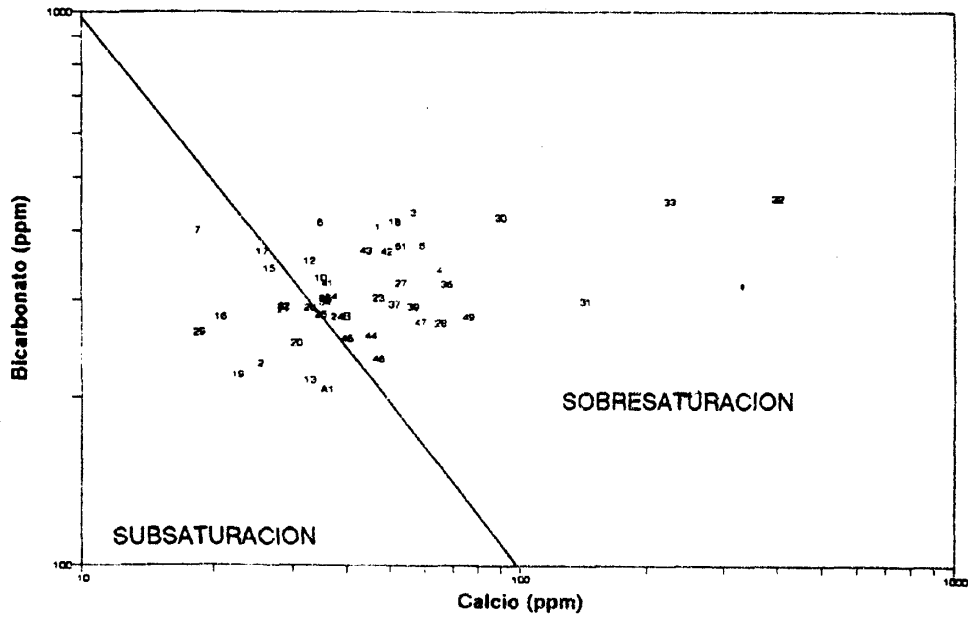


Figura 3.- Diagrama de dispersión de las concentraciones medidas de cloruro y nitrato y función de regresión lineal.

