

Universidad de la República Oriental del Uruguay- Facultad de Ciencias

Trabajo final de Licenciatura en Geología

Aplicación de Estadística Composicional para la re-caracterización hidrogeoquímica del Sistema Acuífero Raigón

Autor: Diana Azurica Chéchile

Tutora: Dra. Elena Peel

2017

Tribunal evaluador: Dra. Paula Collazo- Dr. Enrique Masquelin- Dra. Karina Pamoukaghlian

Tesis Final de Grado - Diana Azurica Chile

Todos los derechos de reproducción, copia e impresión de este manuscrito, están reservados.

“Importante son las metas, pero más lo es el camino, porque el camino tiene que ser una meta sin dejar de ser camino. Importante es recorrerlo y aprender del trayecto”

Inédito: D.A 2008



Es mi más sincero deseo agradecer de corazón a todas las personas que han compartido, vivido, comentado, llorado, reído, gritado, corrido, estudiado, disfrutado junto a mi todos los momentos hermosos que han transcurrido desde que comencé este viaje, hasta hoy que llego al primer escalón de lo que es esta gran montaña de la geología.

A mi tutora Elena Peel, por confiar que podía ser capaz de llevar adelante este desafío, por tomarse su tiempo para aclarar mis dudas, por enseñarme lo necesario para elaborar este trabajo, gracias.

A quienes estuvieron presentes y brindaron su aporte:

- A todos los docentes de Facultad de Ciencias que brindaron sus saberes y dejaron un granito de curiosidad en mi, e inspiraron para seguir incursionando en Geología.

- A mis amigas, Ivana y Lucia, por su amistad, el apoyo incondicional, el aliento a seguir adelante y por todos los momentos compartidos juntas al correr de estos años, mil gracias.

- A Mariano por su apoyo incondicional, por su gran ayuda en el ámbito académico, por su gran compañerismo y por apostar siempre por los estudiantes que tienen actitud y quieren investigar. Gracias.

- A mis padres José y Elsa, por darme la vida, darme todo lo que hoy soy, y poder regresarles un poquito de todo ese amor y apoyo incondicional que me brindan siempre. Los amo, gracias.

- A mis hermanos, cuñadas, cuñado, sobrinos bellos, suegros y amigos, gracias por estar ahí siempre.

- Finalmente quiero agradecer a Paolo, mi gran amor, mi compañero, amigo, confidente, apoyo incondicional, único, por acompañarme, apoyarme, y confiar en que yo puedo a pesar de las adversidades y por darme tanto amor junto a Mili y Poli. Gracias chuchi te amo.

A todos gracias, gracias, gracias.

Contenido

CONTENIDO	5
ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABLAS	11
1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. GENERALIDADES Y JUSTIFICACIÓN	12
1.2. OBJETIVOS	13
1.3. UBICACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	13
1.4. METODOLOGÍA	13
2. ESTADÍSTICA COMPOSICIONAL.....	15
2.1. UN POCO DE HISTORIA.....	15
2.2. LOS DATOS COMPOSICIONALES.....	16
2.3. EL SÍMPLEX	16
2.4. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES.....	17
2.4.1. <i>Invarianza por escala:</i>	17
2.4.2. <i>Invarianza de la permutación:</i>	17
2.4.3. <i>Coherencia subcomposicional:</i>	18
2.5. TRATAMIENTO DE CEROS.....	18
2.6. SUBCOMPOSICIÓN	18
2.7. OPERACIONES BÁSICAS EN EL SIMPLEX	19
2.7.1. <i>Operador Clausura</i>	19
2.7.2. <i>Operación de Perturbación</i>	19
2.7.3. <i>Operación de Potenciación</i>	20
2.7.4. <i>Operación de Amalgama</i>	21
2.7.5. <i>Producto interno, norma y distancia de Aitchison</i>	22
2.8. TRANSFORMACIONES LOGARÍTMICA DE COCIENTES (LOGARITHMIC-RATIOS).....	23
2.8.1. <i>ALR - transformación log-cociente aditiva (additive logarithmic ratio):</i>	23
2.8.2. <i>CLR - transformación log-cociente centrada (centered logarithmic ratio):</i>	23
2.8.3. <i>ILR - transformación log-cociente isométrica (isometric logarithmic ratio):</i>	24
2.9. TRATAMIENTO E INTERPRETACIÓN DE DATOS COMPOSICIONALES	25
2.9.1. <i>Análisis de Componentes Principales y Diagramas Ternarios</i>	25

2.9.2.	<i>Análisis de Componentes Principales y Biplots Composicionales</i>	27
2.10.	SOFTWARE CODAPACK	31
3.	ANTECEDENTES DEL SAR EN EL ÁREA DE ESTUDIO	33
3.1.	ANTECEDENTES GEOLÓGICOS.....	33
3.1.1.	<i>Formación Fray Bentos (Oligoceno)</i>	35
3.1.2.	<i>Formación Camacho (Mioceno)</i>	36
3.1.3.	<i>Formación Raigón (Plioceno-Pleistoceno)</i>	36
3.1.4.	<i>Formación Libertad (Pleistoceno)</i>	38
3.1.5.	<i>Formación Chuy (Peistoceno)</i>	39
3.2.	ANTECEDENTES HIDROGEOLÓGICOS	40
3.2.1.	<i>Hidráulicos</i>	40
3.2.2.	<i>Niveles estáticos</i>	43
3.2.3.	<i>Caudales específicos</i>	44
3.2.4.	<i>Volumen anual de infiltración (Recarga)</i>	44
3.2.5.	<i>Usos y demanda de aguas del SAR</i>	44
3.2.6.	<i>Hidroquímica del SAR</i>	45
4.	INFORMACIÓN DE LA BASE DE DATOS EMPLEADA	46
4.1.	RED DE MONITOREO HIDROGEOQUÍMICO	46
4.1.1.	<i>Calidad de los análisis</i>	47
4.2.	ANÁLISIS DE LOS DATOS	47
4.2.1.	<i>Diagrama de Piper</i>	48
4.2.2.	<i>Diagrama de Stiff</i>	50
4.2.3.	<i>Diagrama de Schoeller - Berkaloff</i>	51
4.2.4.	<i>Caracterización de las aguas del piso y techo del SAR</i>	54
4.2.5.	<i>Esquema conceptual</i>	55
4.3.	TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS	55
4.4.	INFORMACIÓN DE PIEZOMETRÍA	57
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
5.1.	ANÁLISIS DE LOS DATOS COMPOSICIONALES	58
5.1.1.	<i>Interpretación de los valores de la media geométrica y de la matriz de estimación y varianza – Relaciones químicas</i> 59	
5.1.2.	<i>Abundancia de los iones a partir de la media geométrica</i>	64
5.2.	ÍNDICE DE ATIPICIDAD DE LA COMPOSICIÓN DEL AGUA	64

5.3.	ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES DE DATOS SIN TRANSFORMAR	69
5.3.1.	<i>Diagrama ternario de cationes sin transformar: Mg^{2+}, Ca^{2+} y Na^+</i>	70
5.3.2.	<i>Diagrama ternario de aniones sin transformar: SO_4^{2-}, HCO_3^- y Cl^-</i>	74
5.3.3.	<i>Tratamiento de datos con transformación CLR y Análisis de Componentes Principales</i>	77
5.4.	SÍNTESIS DE RESULTADOS	79
6.	CONCLUSIONES	83
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	85
8.	ANEXO.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1: Mapa de ubicación del área de estudio (modificada de De los Santos <i>et al.</i> , 2013).	14
Figura N° 2: Ejemplo de diagrama ternario de 3 componentes, espacio muestral S^3 , tomado de Aitchison (1986).	17
Figura N° 3: Ejemplo de Perturbación de un conjunto de 7 muestras de arenas. A)- Diagrama ternario de la composición mineralógica de arenas muestreadas y B)- Diagrama ternario de las mismas arenas centrado (perturbado por la inversa del centro), ejemplo tomado de Alperin (2013).	20
Figura N° 4: Ejemplo de Potenciación de un conjunto de 7 muestras de arenas. A)- Diagrama ternario de la composición mineralógica de arenas para una muestra y B)- Diagrama ternario de las mismas arenas después de efectuar la operación de potenciación con el escalar $\alpha = 3$, ejemplo tomado de Alperin (2013).	21
Figura N° 5: Esquema de diagrama de clasificación de aguas de Piper (1944).	22
Figura N° 6: Componentes principales en S^3 : A)- antes del centrado; B)- después del centrado. Se describe la tendencia reflejada por la muestra centrada (tomada de Pawlowsky-Glahn <i>et al.</i> , 2007).	26
Figura N° 7: Interpretación de un componente principal en S^2 bajo el supuesto de estabilidad de K_2O (tomado de Pawlowsky-Glahn <i>et al.</i> , 2007).	27
Figura N° 8: Diagrama de dispersión de componentes principales para datos de Bauxita. A) diagrama de dispersión de componentes principales para datos brutos; B) diagrama de dispersión de componentes principales para datos transformados a relaciones logarítmicas (tomado de Aitchison, 1986).	27
Figura N° 9: Principales características de un biplot de covarianza. El centro O representa el origen en un biplot euclidiano, y la media geométrica $g(\mathbf{x}) = \sqrt[D]{x_1 \dots x_D}$ en un biplot de composición. El ángulo (A) entre los rayos es significativo en biplots euclidianos, mientras que en biplots composicionales el ángulo (B) entre los enlaces es particularmente importante (tomado de Otero <i>et al.</i> , 2005).	28
Figura N° 10: Biplot de covarianza correspondiente a datos de análisis de agua subterráneas de Alemania tomados de Moeller <i>et al.</i> (2008). Se representa el 82,45% de la varianza de los datos (extraído de Egouzcue y Pawlowsky, 2011).	29
Figura N° 11: Interpretación del diagrama biplot de la Figura N° 10 (extraído de Egouzcue y Pawlowsky, 2011) para el estudio de salinización de un acuífero en Alemania.	31
Figura N° 12: Se observa la ventana principal de programa CoDaPack, con sus respectivas áreas indicadas con cuadros rojos.	32
Figura N° 13: Se ilustran las etiquetas que posee el software CoDaPack para el tratamiento de los datos, y sus opciones, a modo de presentar la amplitud de manejo de los datos que posee la herramienta.	32

Figura 14– Mapa geológico del área de estudio (modificado de Spoturno <i>et al.</i> , 2004).	34
Figura N° 15: Columna estratigráfica tipo del área en estudio (en rosado: SAR, modificado de Postiglione <i>et al.</i> , 2006).	35
Figura N° 16A: Mapa piezométrico del Sistema Acuífero Raigón (Modificado de Postiglione <i>et al.</i> 2006).	42
Figura N° 16B: Subsistemas del SAR con diseño de las curvas potenciométricas (tomada y modificada de Postiglione <i>et al.</i> , 2006).	43
Figura N° 17: Ubicación de los pozos seleccionados de la red establecida en el Proyecto RLA/8/031 (Postiglione <i>et al.</i> , 2006).	47
Figura N° 18: Diagrama de Piper correspondiente a la campaña 12 (Postiglioni <i>et al.</i> , 2006).	49
Figura N° 19: Mapa de distribución de los diagramas de Stiff para la campaña 10 en el SAR (datos de Postiglione <i>et al.</i> 2006).	50
Figura N° 20: Subclases de agua subterránea del SAR en base al diagramas de Schoeller-Berkaloff según Postiglioni <i>et al.</i> (2006).	52
Figura N° 21: Distribución de las subclases de aguas subterráneas indicadas por Postiglione <i>et al.</i> , 2006).	54
Figura N° 22: Esquema conceptual donde se indica el ablandamiento del agua del SAR desde el nivel superior al inferior (tomado de Postiglioni <i>et al.</i> , 2006).	55
Figura N° 23: Diagrama de dispersión A) conductividad vs. cloruros; B) conductividad vs. Calcio. Las subclases son las mismas para A y B. (Tomados de Postiglioni <i>et al.</i> , 2006).	56
Figura N° 24: Diagrama de caja de potasio en subclases de agua (tomado de Postiglioni <i>et al.</i> , 2006).	56
Figura N° 25: Representación gráfica de líneas de flujo subterráneo del SAR que conectan alguno de los pozos empleados para el muestreo hidroquímico (modificado de Postiglione <i>et al.</i> , 2006).	57
Figura N° 27: Puntos de muestreo de la base de datos, los puntos recuadrados en negro son aquellos donde se detectaron valores atípicos en la distribución normal logística (modificado de Postiglione <i>et al.</i> , 2006).	69
Figura N° 28: Diagramas ternarios de componentes principales de datos crudos (sin transformar) de cationes. (A) Sin centrado de datos; (B) Con centrado de datos (denotada con la letra “c” antepuesta al ion), rectángulo azul se amplía en (C) a efectos de visualizar los puntos (primer componente principal “PC1” en línea roja, y segundo componente principal “PC2” en línea naranja).	72
Figura N° 29: Bosquejo de tendencias de química de agua subterránea para datos crudos de cationes en los pozos de muestreo del SAR.	73
Figura N°30: Esquema representando el intercambio catiónico en arcillas (tomado de Sánchez, 2012).	73
Figura N° 31: Diagramas ternarios de componentes principales de datos crudos de aniones (sin transformación). (A) Sin centrado de datos; (B) Con centrado de datos (denotada con la letra “c” antepuesta al	

ion), rectángulo azul se amplía en (C) a efectos de visualizar los puntos (primer componente principal "PC1" en línea roja, y segundo componente principal "PC2" en línea naranja).....	75
Figura N° 32: Bosquejo de tendencias de química de agua subterránea para datos crudos de aniones en los puntos de muestreo del SAR.	76
Figura N° 33: Diagramas biplots 2D de covarianza a partir de los datos CLR transformados ($\alpha = 0$). A) 1st y 2nd son la primer y segunda componente principal, B) 3rd y 1st son la tercera y primera componente principal. ...	77
Figura N° 34: Diagramas ternarios SO_4^{2-} - Cl^- - K^+ . A) sin centrar; B) centrado de los cationes. Círculos rojos: subtipos de aguas. PC1 y PC2: componentes principales 1 y 2.	79
Figura N° A1 - Ubicación en Google Earth de los cortes geológicos de Figura N°.....	92
Figuran N° A2 - Cortes geológicos (tomados de Carballo - INYPSA, 1995)	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1: Balance iónico de los datos químicos expresados en mg/l, correspondientes a las muestras de agua de 22 pozos (Tabla N° 2) de la campaña 12 del proyecto RLA/8/031.	48
Tabla N° 2: Datos químicos expresados en mg/l, correspondientes a las muestras de agua de 22 pozos, realizados en la campaña 12 del proyecto RLA/8/031. Los colores indican diferentes niveles del SAR, interpretados: celeste (Acuífero Chuy), gris oscuro (base del SAR); gris claro (nivel inferior del SAR); rosado oscuro (nivel medio del SAR); verde claro (nivel superior del SAR) y verde oscuro (techo del SAR).	53
Tabla N° 3: A) Medias geométricas y B) Matriz de variación para datos composicionales, generadas con programa CoDaPack.....	59
Tabla N° 4: Tabla de matriz de covarianza, usando las relaciones logarítmicas y medias geométricas del conjunto de datos, cuyas unidades están en mg/l.	63
Tabla N° 5: Tabla con las principales relaciones químicas de iones, obtenidos a partir de la concentración de los iones, tomando en cuenta los pozos con conexión de líneas de flujo según la figura N° 25.	65
Tabla N° 6: Tabla de relaciones iónicas, se indica si disminuyen (D) o aumentan (A) en los pozos siguiendo las líneas de flujo, en la zona Sur.	66
Tabla N° 7: Pruebas de validación de la normalidad logística de la base de datos.	68
Tabla N° 8: Tabla de componentes principales a partir de los datos de cationes sin transformación.....	70
Tabla N° 9: Tabla de componentes principales en aniones de datos en bruto y sin transformación, referidos e ilustrados en los diagramas ternarios.....	74
Tabla N° 10: Componentes principales de los datos CLR transformados. Los tres primeros componentes (PC1 52%, el PC2 17% y el PC3 13%) son los empleados en los biplot composicionales.....	78

1. Introducción

1.1. Generalidades y justificación

La aplicación de la estadística composicional es utilizada por diversas ramas científicas incluyendo las geociencias. Surgió en 1897 con Karl Pearson, siendo Aitchison (1986) su principal impulsor en la actualidad. En Uruguay la estadística composicional no ha sido utilizada, por lo que se planteó en este trabajo realizar el análisis estadístico de datos composicionales de la química de las aguas del Sistema Acuífero Raigón (SAR, Carballo, 1995; Postiglione *et al.*, 2006). Este sistema acuífero es uno de los más importantes del sur del país, el mayor en extensión, reserva, productividad y muy estudiado. Con el resultado de la aplicación de la estadística composicional, se re-caracterizó las aguas del acuífero, y se realizó una comparación con resultados anteriores obtenidos mediante la utilización de la estadística clásica.

La estadística composicional es una herramienta que utiliza datos composicionales, llamados también multivariados. Estos datos representan una parte de un todo, son siempre positivos y resumen a una constante o bien a un porcentaje (por ejemplo tenores medidos en mg/l; ppm; porcentaje en peso). El interés no reside en ese total sino en la distribución sobre las partes, siendo el centro del análisis los cocientes entre estas. Los datos químicos de rocas, suelos, o aguas, se expresan como partes de un todo, y su importancia radica en la distribución de las partes (variables químicas) y no en el todo (total), por lo que son por definición datos composicionales.

Generalmente, el cálculo de la correlación entre variables químicas (por ejemplo a través de diagramas bivariantes, de clasificación, o de discriminación) es la base de todos los métodos estadísticos que empleamos con la finalidad de interpretar procesos geológicos-geoquímicos. Pero muchas veces, se establecen correlaciones espurias justamente por el hecho de que al cerrar al 100%, si una variable aumenta, otra deberá disminuir. Esa correlación inversa no responde a procesos geoquímicos, sino al hecho de sumar 100%. De acuerdo con Aitchison (1986) para soslayar el problema del manejo de los datos composicionales, se debe emplear razones para establecer las asociaciones entre variables geoquímicas en lugar de usar porcentajes. Además, como matemáticamente obtener la varianza y covarianza de razones es muy complejo, este autor sugiere el empleo de razones logarítmicas entre las variables.

Las transformaciones logarítmicas de los datos químicos tiene como ventaja que coloca a las muestras estudiadas en un rango irrestricto entre $\pm\infty$ (originalmente son sólo valores positivos). Además, esta transformación evita el problema del sesgo negativo y las proporciones de las partes. Finalmente, los procedimientos estadísticos de regresión y componentes principales se pueden seguir aplicando en las muestras transformadas.

1.2. Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son:

- 1- Aplicar la herramienta de estadística composicional, tomando como base los datos hidrogeoquímicos obtenidos en el proyecto RLA/8/031 y re-caracterizar las aguas del SAR.
- 2- Comparar los resultados obtenidos en este trabajo, mediante la utilización de estadística composicional, con los anteriores obtenidos por el proyecto RLA/8/031 mediante el uso de la estadística clásica.

1.3. Ubicación del área de estudio

El Sistema Acuífero Raigón se localiza al Sur del Departamento de San José, República Oriental del Uruguay y abarca aproximadamente 1800 km² de superficie. El área de estudio de este trabajo es la delimitada por Postiglioni *et al.* (2006), posee los siguientes límites geográficos aproximados: al Sur el Río de la Plata, al Este el Río Santa Lucía hasta la localidad de 25 de Agosto; al Norte la vía férrea que pasa por las localidades de Villa Rodríguez, San José y Juan Soler; completando desde allí una línea imaginaria hasta las nacientes del Arroyo Pavón; y al Oeste el Arroyo Pavón hasta el Río de la Plata, siendo las rutas N° 1, N° 3 y N° 11 las que atraviesan toda la zona (Figura N°1).

El área del sistema acuífero comprende una superficie de 10500 km², extendiéndose en gran parte del departamento de Canelones, el borde sudoccidental de Lavalleja y Sur de San José, y además, continúa en la plataforma continental (De Santa Ana *et al.*, 1992; Veroslavsky, 1999).

1.4. Metodología

Para lograr los objetivos propuestos, se procedió a realizar una serie de actividades que se detallan a continuación:

- ✓ Revisión bibliográfica de antecedentes geológicos del Sistema Acuífero Raigón.

- ✓ Revisión bibliográfica de antecedentes del método estadístico composicional, (éste se desarrolla detalladamente en el capítulo N°2). Tomando como referencia a Aitchison (1986).
- ✓ Aprendizaje del software CoDaPack mediante la utilización de manuales de usuario.
- ✓ Tratamiento previo de los datos, implicando la selección del tipo de transformación logarítmica a utilizar, las relaciones de variables, el tratamiento de ceros entre otros (ver capítulo N°5).
- ✓ Aplicación del Software CoDaPack a los datos disponibles, y análisis por componentes principales con generación de diagramas ternarios, de dispersión y de caja (ver capítulo N°5).
- ✓ Comparación de los resultados obtenidos con estadística composicional, con los obtenidos anteriormente en el proyecto RLA/8/031 mediante la utilización de la estadística clásica (ver capítulo N°6).
- ✓ Elaboración de informe final.

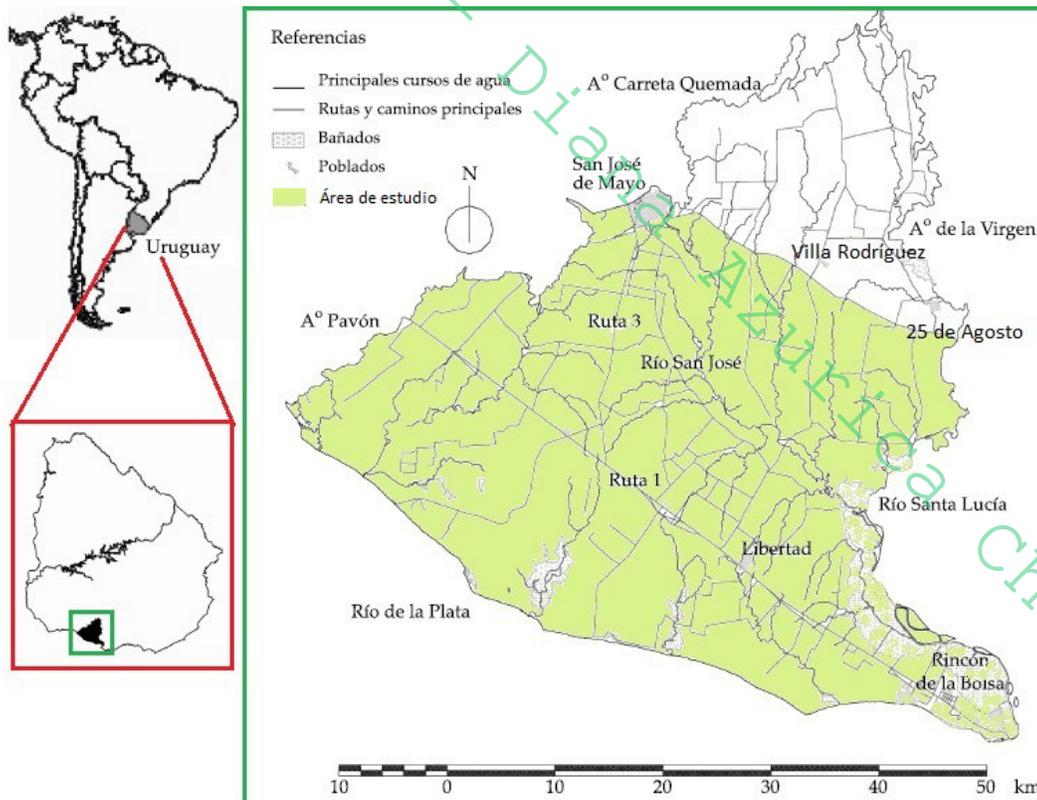


Figura N°1: Mapa de ubicación del área de estudio (modificada de De los Santos *et al.*, 2013).

2. Estadística Composicional

2.1. Un poco de historia

Los datos composicionales han tenido trascendencia e importancia, que fue motivada por los problemas que surgen al aplicar el análisis estadístico tradicional a este tipo de datos. Desde Pearson (1897) ya se advertía de las dificultades para interpretar la relación entre variables que representaban partes de un total.

En geología el auge del estudio de los datos composicionales se remonta a los años 50 y 60 del siglo XX; en ese momento el problema se denomina de datos clausurados (*closed data*). Entre los geólogos que estudiaron y advirtieron sobre los problemas del análisis estadístico se destaca Chayes (1960), cuya principal crítica fue la interpretación de la correlación producto-momento entre componentes de una composición geoquímica, con sesgo negativo. Sarmanov y Vistelius (1959) complementaron la crítica de Chayes respecto al problema de sesgo negativo, referido como el problema de cierre en aplicaciones geológicas y Mosimann (1962) llamó la atención a los biólogos sobre esta problemática.

Pero no se llegó a una vía factible de análisis hasta los años 80, en que Aitchison (1982, 1986) introdujo el análisis de logaritmos de cocientes (*log-ratios*) junto con sus principios básicos, las técnicas y los modelos correspondientes. A pesar de las ventajas que ofrecían las técnicas de log-cocientes y las correspondientes transformaciones de los datos, éstas no tuvieron el éxito que cabía esperar y una buena parte de los científicos continuaron aplicando el análisis estadístico tradicional sin precaución alguna.

En una fase posterior surge que el conocimiento de que el espacio formado a través de la transformación logarítmica de los datos es un espacio vectorial métrico (Billheimer *et al.*, 1997, 2001; Pawlowsky-Glahn y Egozcue, 2001). Estos autores entre otros, a partir del año 2000 producen diversos avances en los aspectos formales del análisis de los datos composicionales, que permiten una mayor sistematización de los métodos ya propuestos en los años 80.

2.2. Los datos composicionales

Los datos composicionales son aquellos que describen cuantitativamente las partes de un todo y aportan solo información relativa entre sus componentes. Se describe como un vector $x = (x_1, x_2, \dots, x_D)$, donde cada componente, denominado parte de la composición o D-partes de la composición es positiva; siendo la suma de estas la unidad o bien una constante $[x_1 + \dots + x_D] = k$ (Egozcue y Pawlowsky-Glhan, 2011; Aitchison, 1986). La constante puede ser la unidad, el 100% o cualquier valor k y su valor carece de importancia desde el punto de vista matemático.

En hidrogeoquímica se dice que la composición de una especie de agua posee “ x ” partes de iones principales. Se habla de partes referido a etiquetas que describen o identifican los constituyentes en los que se ha dividido el conjunto, mientras que los componentes son proporciones numéricas en las que se producen partes individuales (Aitchison, 1986). Según Egozcue y Pawlowsky-Glhan (2016), las concentraciones de algunos elementos químicos en una muestra de agua se expresan frecuentemente en partes por millón (ppm). Las partes son cada uno de los elementos observados y el interés no reside en la masa de la muestra, sino en las proporciones en que se presentan los elementos.

2.3. El Símpex

El conjunto de todos los datos composicionales de D partes determina un espacio muestral denominado Simplex, definido por:

$$S^D = \{(x_1, \dots, x_D); x_j > 0 (j = 1, \dots, D); x_1 + \dots + x_D = k\} \quad (1)$$

Como ejemplo, si $D = 2$, entonces el espacio muestral S^2 se representa mediante una línea, si $D = 3$ el espacio S^3 se representa por medio de un triángulo equilátero de altura unidad denominado diagrama ternario (Figura N° 2), y si $D = 4$ el espacio S^4 se representa mediante un tetraedro (Aitchison, 1986).

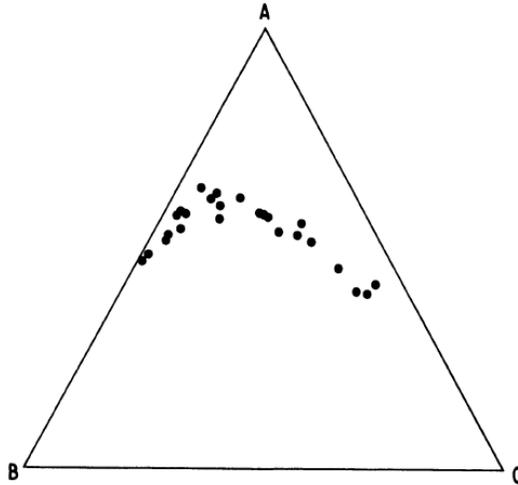


Figura N° 2: Ejemplo de diagrama ternario de 3 componentes, espacio muestral S^3 , tomado de Aitchison (1986).

2.4. Principios fundamentales

El tratamiento de datos composicionales está regido por el cumplimiento de principios fundamentales de estadística, los cuales se detallan a continuación:

2.4.1. Invarianza por escala:

Los vectores de componentes positivas proporcionales representan la misma composición. Esto implica que si se multiplica una composición por una constante, obtendremos la misma información y por tanto es equivalente (Egozcue y Pawlowsky-Glahn, 2011). La invarianza lleva de forma natural a trabajar con cocientes, ya que la información de los datos reside en estos, haciendo desaparecer el problema de correlación espuria (Aitchison, 1986; Egozcue, 2009; Pawlowsky-Glahn et al., 2015). Aitchison (1986) propone el tratamiento de datos composicionales mediante cocientes utilizando logaritmos naturales para eliminar el problema de invarianza de escala y a su vez el de correlaciones espurias.

2.4.2. Invarianza de la permutación:

Las conclusiones de un análisis composicional no deben depender del orden de las partes, por ejemplo en composiciones químicas es bastante frecuente registrar las partes en orden alfabético,

por lo tanto la información debido al orden de las diferentes clases, no juega ningún papel en el análisis composicional de los datos (Egozcue y Pawlowsky-Glahn, 2011).

2.4.3. Coherencia subcomposicional:

Los análisis relativos a un subconjunto de partes no deben depender de otras partes no involucradas y requiere que los resultados no sean contradictorios con los obtenidos de la composición completa. Este principio puede resumirse en dos criterios:

a) el principio de invarianza de escala debe ser válido para cualquiera de las subcomposiciones posibles, implicando la preservación de relaciones de partes,

b) en caso de utilizar una distancia o divergencia para comparar composiciones, estas deben ser mayor o igual que la obtenida comparando las subcomposiciones correspondientes (dominancia subcomponente). (Egozcue y Pawlowsky-Glahn, 2011). Por ejemplo al tratar con elementos químicos se suele trabajar con una parte de ellos, los de mayor relevancia, por eso cuando se trabaja con una parte de este grupo de elementos, o sea una subcomposición, es necesario que la información no cambie, sea independiente del resto de medidas no tomadas en cuenta de la composición original.

2.5. Tratamiento de ceros

En una serie de datos composicionales, en el caso de que una de las componentes sea nula o cero, estas pueden ser ceros esenciales, o bien ceros por redondeo, producto del límite de detección del instrumento, o ausencia de dicho dato. El tratamiento de estos es estudiado por Martín-Fernández *et al.* (2003, 2011) donde se acepta como estrategia para sustituir ceros por redondeo, por una cantidad relativamente pequeña, propuesta por Aitchison (1986). No es el caso de este trabajo, ya que no se poseen datos nulos o ceros.

2.6. Subcomposición

Si S es un subconjunto cualquiera de las partes $1, 2, \dots, D$ de un dato composicional, $x \in S^D$ y x_S simboliza el subvector formado por las correspondientes partes de x , entonces:

$$S = C(x_S) \quad (2)$$

corresponde a una subcomposición, donde C indica la operación de cierre de los datos. El trabajar con subcomposiciones es una herramienta útil a la hora de contar con muchas partes en la composición, como es el caso en geología (Pawłowsky-Glahn *et al.*, 2007).

2.7. Operaciones básicas en el simplex

2.7.1. Operador Clausura

Para $x = (x_1, x_2, \dots, x_D)$ un vector con D componentes positivos, su cierre se define como:

$$Cx = \left(\frac{kx_1}{\sum_{i=1}^D x_i}, \frac{kx_2}{\sum_{i=1}^D x_i}, \dots, \frac{kx_D}{\sum_{i=1}^D x_i} \right) \quad (3)$$

Esto es, la clausura se obtiene dividiendo cada componente x_i por la suma de todas las partes ($x_1 + \dots + x_D$) y multiplicando el resultado por la constante k (3). Las componentes del vector clausurado se denominan partes, referidas al total k . El conjunto de vectores de D componentes positivas cuyas componentes suman la constante k constituyen el simplex de D partes, que se denotará por S^D (Egozcue y Pawłowsky-Glahn, 2011). Se debe tener en cuenta que la constante k es arbitraria y depende de las unidades de medidas, los valores usuales son: 1 para proporciones, 100 para porcentajes, 10^6 para partes por millón y 10^9 para partes por billón (Pawłowsky-Glahn *et al.*, 2007).

2.7.2. Operación de Perturbación

Se cuenta con operaciones básicas que ayudan a trabajar con datos de composición, cuya función es otorgar al simplex una estructura de espacio vectorial (Pawłowsky-Glahn *et al.*, 2007).

La operación Perturbación de una composición $x = (x_1, x_2, \dots, x_D) \in S_D$ por una composición $y = (y_1, y_2, \dots, y_D) \in S_D$ da como resultado un nuevo vector Z (4) (con C el operador de clausura) que se define como:

$$Z = x \oplus y = C[x_1y_1, x_2y_2, \dots, x_Dy_D] \quad (4)$$

Si se perturba x por su inversa

$$x^{-1} = \left(\frac{1}{x_1}, \frac{1}{x_2}, \dots, \frac{1}{x_D} \right) \quad (5)$$

resulta en el elemento neutro,

$$e = C(1, 1, \dots, 1) = (c/D, c/D, \dots, c/D) \quad (6)$$

que se encuentra exactamente en el baricentro de la composición (Aitchison, 1986; Buccianti y otros., 1999; Martín-Fernández *et al.*, 1999).

Esta operación definida en el simplex puede utilizarse para centrar datos de composición en un diagrama ternario (análoga a la adición en el espacio real), siendo una forma de resolver los problemas de visualización e interpretación gráfica de los datos composicionales, que surgen particularmente cuando las composiciones están cerca de los límites del diagrama ternario (ver Figura N° 3).

Otra propiedad esencial de la perturbación en el simplex es la transformación de líneas rectas en líneas rectas. Esto implica que líneas de cuadrícula o campos de composición definidos por líneas rectas en diagramas originales (por ejemplo, diagramas de discriminación) pueden incluirse fácilmente en el diagrama perturbado. (Von Eynatten *et al.*, 2002).

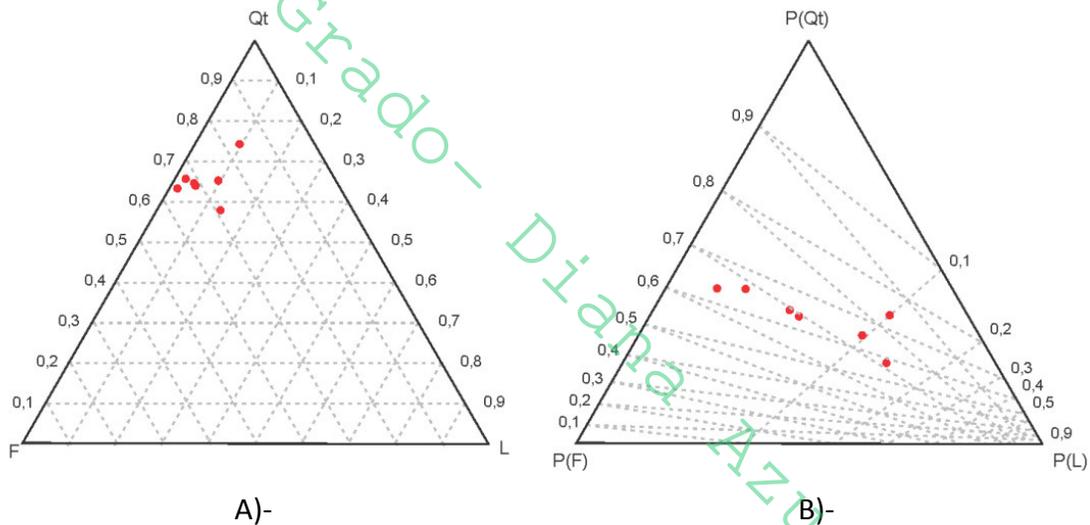


Figura N° 3: Ejemplo de Perturbación de un conjunto de 7 muestras de arenas. A)- Diagrama ternario de la composición mineralógica de arenas muestreadas y B)- Diagrama ternario de las mismas arenas centrado (perturbado por la inversa del centro), ejemplo tomado de Alperin (2013).

2.7.3. Operación de Potenciación

La operación de Potenciación consiste en la transformación de potencia de una composición $x \in SD$ por una constante $\alpha \in R$, definida como:

$$\alpha \odot x = C[x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_D^\alpha] \quad (7)$$

(es análoga a la multiplicación en los reales, Figura N° 4). La potenciación es útil para describir relaciones de regresión para composiciones (Alperin, 2013).

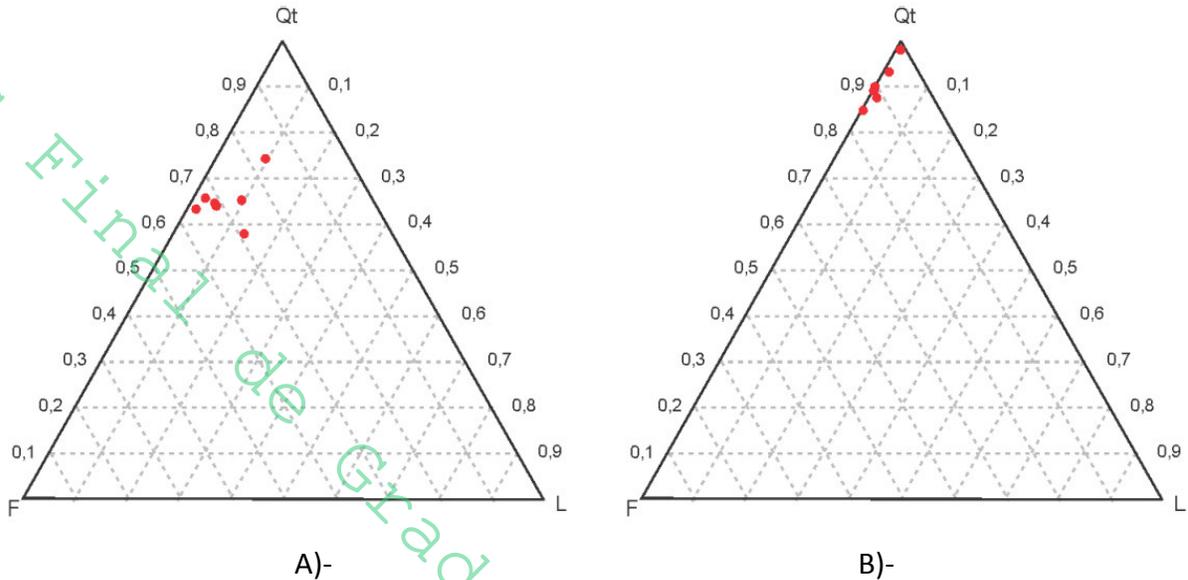


Figura N° 4: Ejemplo de Potenciación de un conjunto de 7 muestras de arenas. A)- Diagrama ternario de la composición mineralógica de arenas para una muestra y B)- Diagrama ternario de las mismas arenas después de efectuar la operación de potenciación con el escalor $\alpha = 3$, ejemplo tomado de Alperin (2013).

2.7.4. Operación de Amalgama

La operación de Amalgama consiste en realizar un recorte del espacio d-dimensional, la forma de lograrlo es sumando dos o más partes. Por ejemplo en análisis de datos químicos de aguas subterráneas se cuenta con el diagrama de Piper (Piper, 1944; Back, 1966) para la clasificación de las mismas (Figura N° 5), el cual posee dos diagramas ternarios, uno para los aniones (derecha) donde se suma $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$, y quedan solos SO_4^{2-} y Cl^- ; otro para los cationes (izquierda) donde se suman $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, y quedan solos Mg^{2+} y Ca^{2+} . Para aplicar dicho diagrama se realiza primero la suma de algunos componentes y luego se procede a la operación de clausura (Alperin, 2013).

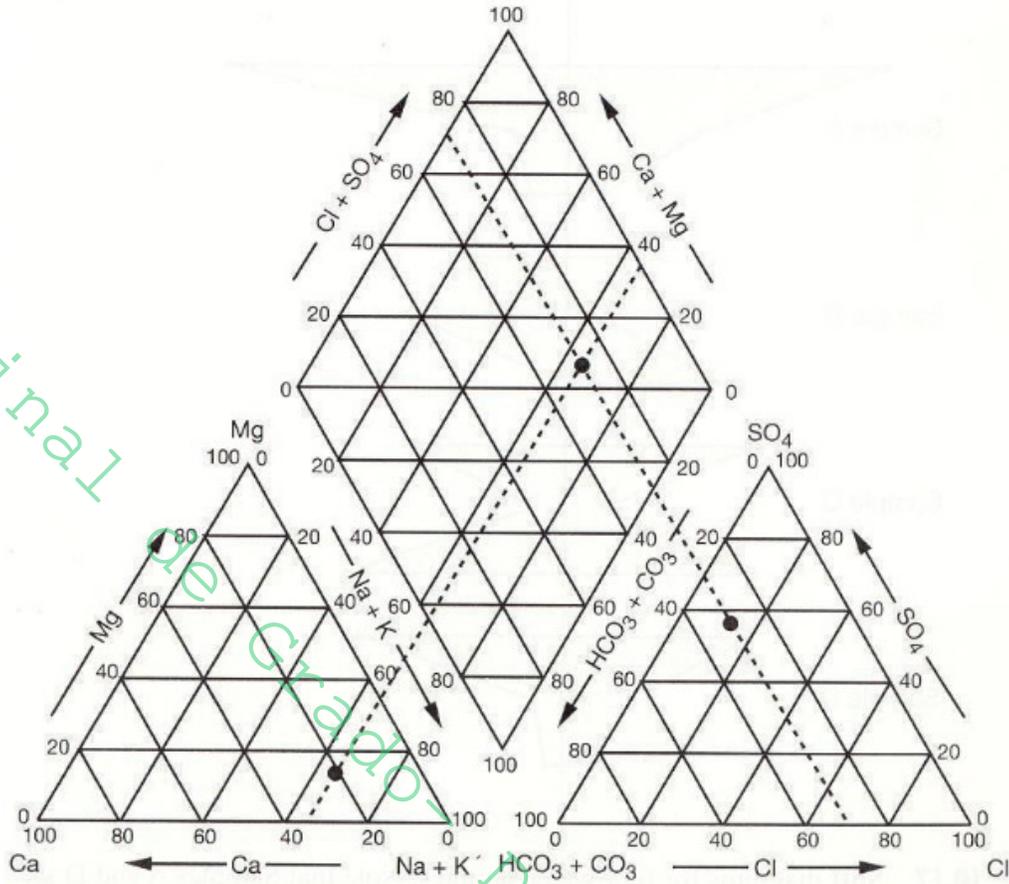


Figura N° 5: Esquema de diagrama de clasificación de aguas de Piper (1944).

2.7.5. Producto interno, norma y distancia de Aitchison

Para obtener una estructura de espacio vectorial lineal, y a su vez una geometría en el simplex se realizan estas tres operaciones mencionadas, las cuales constituyen la métrica de Aitchison del simplex (Egozcue y Pawlowsky-Ghlan, 2011).

El producto escalar (a), norma (b) y distancia de Aitchison (c) en *SD* se definen por:

$$\langle x, y \rangle = \frac{1}{2d} \sum_{i=1}^d \sum_{j=1}^d \ln \frac{x_i}{x_j} \ln \frac{y_i}{y_j} \tag{8}$$

$$\| x \| = \sqrt{\frac{1}{2d} \sum_{i=1}^d \sum_{j=1}^d \left(\ln \frac{x_i}{x_j} \right)^2} \tag{9}$$

$$d_a(x, y) = \sqrt{\frac{1}{2d} \sum_{i=1}^d \sum_{j=1}^d \left(\ln \frac{x_i}{x_j} - \ln \frac{y_i}{y_j} \right)^2} \tag{10}$$

donde $\langle \cdot, \cdot \rangle$, $\| \cdot \|$, $d(\cdot, \cdot)$, denotan el producto escalar, la norma y la distancia euclídea ordinarias.

Estas tres operaciones cumplen con los principios de análisis composicional y constituyen instrumentos de análisis libres de incoherencias. Pero además dan una estructura euclídea al simplex, permitiendo tratar los datos con confianza y libre de restricciones (Pawlowsky-Glahn y Egozcue, 2011).

2.8. Transformaciones logarítmica de cocientes (*logarithmic-ratios*)

Trabajar con relaciones de componentes y a su vez con logaritmos naturales (logaritmos neperianos), elimina el problema de invarianza de escala y de correlaciones espurias (Aitchison, 1986). Las transformaciones logarítmicas logran llevar los datos desde el simplex S^D al espacio de los reales R^+ , y así realizar un tratamiento estadístico uni- y multivariante paramétrico y no paramétrico para analizar y modelar los datos composicionales de forma adecuada (Alperin, 2013). Las transformaciones que se aplican a los datos composicionales son: ALR, CLR e ILR y se detallan a continuación.

2.8.1. ALR - transformación log-cociente aditiva (*additive logarithmic ratio*):

La transformación ALR de $x \in S^D$ a $y \in R^{D-1}$ se define como

$$y(x) = (\ln(x_1/x_D), \ln(x_2/x_D), \dots, \ln(x_{D-1}/x_D)) \quad (11)$$

Sigue una distribución Normal Multivariable, es biyectiva pero no es simétrica en las partes de x , ya que la parte del denominador adquiere un rol de importancia con respecto a las restantes partes, siendo éste cualquiera de las partes involucradas (Aitchison, 1986; Figueras *et al.*, 2003). Egozcue y Pawlowsky-Glahn (2006) destacan que estas coordenadas no pueden expresarse en ejes ortogonales, porque los ejes son en realidad de 60° , lo cual generaría problemas. Como por ejemplo no se podrían utilizar estas coordenadas para determinar el ángulo entre dos vectores o bien la distancia de Aitchison.

2.8.2. CLR - transformación log-cociente centrada (*centered logarithmic ratio*):

La transformación CLR de $x \in S^D$ a $z \in R^D$ se define como:

$$z(x) = (\ln(x_1/g(x)), \ln(x_2/g(x)), \dots, \ln(x_D/g(x))) \quad (12)$$

Donde $g(x)$ corresponde a la media geométrica de las D partes de x (Mateu-Figueras *et al.*, 2003). Fue propuesta por Aitchison (1986), consiste en dividir los componentes por la media

geométrica de las partes, y luego se toma el logaritmo de dicha relación. Esta transformación es biyectiva y simétrica entre las partes. Dicha transformación genera una dificultad, la suma de los datos transformados es cero y la matriz de varianza-covarianza del vector transformado es singular. Para solventar esta dificultad Aitchison propone una estrategia doble, en aplicaciones que necesiten simetría en el tratamiento de sus componentes, utiliza CLR; y en las que se necesita modelar un conjunto de datos composicionales con distribuciones multivariantes, utiliza ALR (Mateu-Figueras *et al.*, 2003).

Este tipo de transformación se utiliza para resolver problemas del grado de correlación entre componentes y entre individuos (Análisis de Componentes Principales) (Alperin, 2013).

2.8.3. ILR - transformación log-cociente isométrica (isometric logarithmic ratio):

En la transformación ILR las medias geométricas son valores centrales de las partes de cada grupo de partes, su relación mide el peso relativo de cada grupo y el logaritmo proporciona la escala apropiada. Y el coeficiente de la raíz cuadrada es una constante de normalización que permite comparar balances numéricamente diferentes. Un balance positivo significa que, en la media (geométrica), el grupo de partes en el numerador tiene más peso en la composición que el grupo en el denominador; mientras que un balance negativo implica que el grupo de partes en el numerador tiene más peso en la composición que el grupo en el denominador (Pawlowsky-Glahn *et al.*, 2007).

Egozcue *et al.* (2003) centra su estudio en el tratamiento de bases ortonormales en el simplex, siendo estas un conjunto de composiciones e_1, e_2, \dots, e_{D-1} tal que $\langle e_i, e_j \rangle = 0$ cuando $i \neq j$ y $\|e_i\| = 1$. La construcción de coordenadas ortonormales se ha llamado transformación log-cociente isométrica, ILR (Egozcue *et al.*, 2003), porque las coordenadas $x_j^* = \text{ilr}_j(x)$ tienen forma de log-contrastos y tienen propiedades de isometría.

La diferencia con aquéllas expresiones es que ahora el producto escalar, norma y distancia de vectores de coordenadas ILR corresponden al espacio real de dimensión $D-1$, que es la dimensión del simplex SD . Si bien es la transformación que más conviene aplicar, posee cierta complejidad a la hora de interpretar resultados, según lo indican los autores antes mencionados.

2.9. Tratamiento e Interpretación de Datos Composicionales

2.9.1. Análisis de Componentes Principales y Diagramas Ternarios

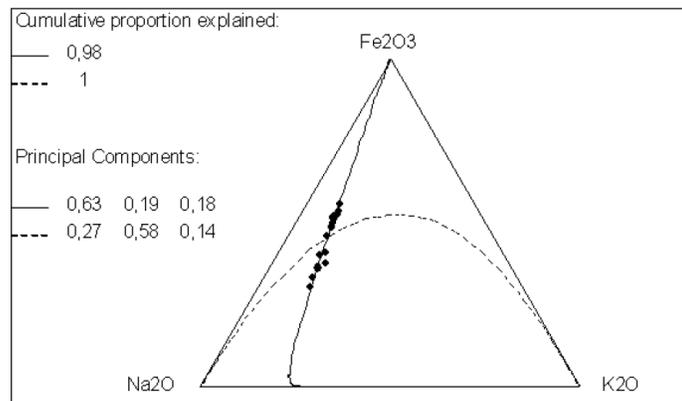
Es normal que las composiciones sean de alta dimensionalidad en especial las químicas (como lo es este caso S^8 , 8 iones) y el ser humano no posee la capacidad suficiente para ver más de tres dimensiones, por esto se buscan formas de disminuir la dimensionalidad del conjunto de datos (Aitchison, 1986).

Aitchison (1986) expresó dos formas de reducir la dimensión:

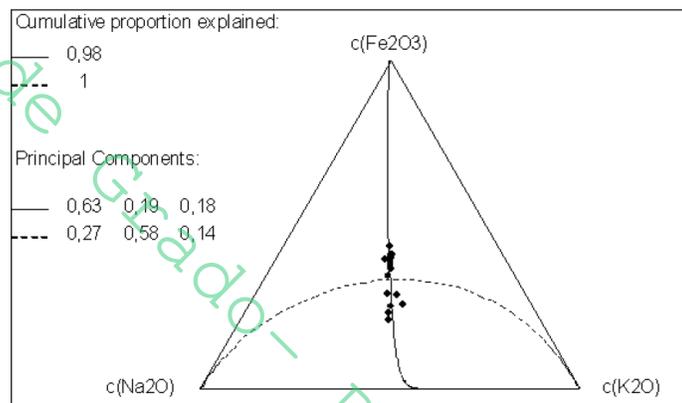
1. análisis marginal, donde se seleccionan algunos de los componentes y se observa su distribución marginal en menos dimensiones que D , en busca de la mayor parte de variabilidad total. Al hablar de composiciones, el análisis marginal se convierte en análisis subcomponente, donde se seleccionan subcomposiciones que poseen larga historia en la disciplina de estudio (por ejemplo en geología los diagramas ternarios) y luego se analizan.
2. análisis de componentes principales con su intento de capturar la mayor parte de la variabilidad en unas cuantas combinaciones lineales de los componentes. Posee sus orígenes en Pearson (1901), un desarrollo completo por Hotelling (1933) y Davis (2002) lo aplica explícitamente a las Ciencias Geológicas.

Aitchison (1986) asegura que una forma de analizar componentes principales es mediante la utilización de diagramas ternarios, cuando se tienen tres partes, y dos componentes principales (Figuras N° 6). Para composiciones con más de tres partes ya no se tiene la ventaja del diagrama ternario para ilustrar el marcado contraste que puede producirse entre el análisis de componentes principales bruto y el de relaciones logarítmicas.

El método estándar que se utiliza para calcular el éxito de un método de componente principal es realizar el diagrama de dispersión del primer y segundo componentes. Aitchison (1986) ilustra mediante dos diagramas de dispersión de componente principal correspondientes a composiciones de Bauxita (Figura N° 6) que este método de análisis de componentes principales es igual de exitoso para relaciones logarítmicas como para datos brutos.



A)



B)

Figura N° 6: Componentes principales en S^3 : A)- antes del centrado; B)- después del centrado. Se describe la tendencia reflejada por la muestra centrada (tomada de Pawlowsky-Glahn *et al.*, 2007).

El ejemplo de la figura N° 6 expresa el análisis de componentes principales mediante la utilización de diagramas ternarios. Las variables representadas son Fe_2O_3 , Na_2O y K_2O , mediante el mismo se puede identificar que Na_2O tiene sólo un aumento muy pequeño que apenas se percibe, mientras que Fe_2O_3 muestra un aumento considerable en comparación con los otros dos. En otras palabras, una posible explicación del patrón observado de variabilidad es que Fe_2O_3 varía significativamente, mientras que las otras dos partes permanecen estables. Este tipo de gráfico da aún más información: el comportamiento relativo se conservará bajo cualquier supuesto. Por lo tanto, si la suposición es que K_2O aumenta (disminuye), entonces Na_2O mostrará el mismo comportamiento que K_2O , mientras que Fe_2O_3 siempre cambiará de abajo a arriba (Figura N° 7). Hay que tener en cuenta que, aunque se puede representar un proceso de perturbación descrito por un

componente principal solamente en un diagrama ternario, también se puede extender la representación fácilmente a tantas partes como sea de interés (Figura N° 8) (Pawlowsky-Glahn *et al.*, 2007).

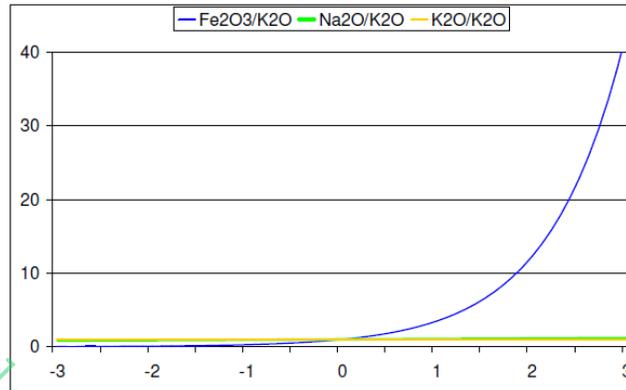


Figura N° 7: Interpretación de un componente principal en S^2 bajo el supuesto de estabilidad de K_2O (tomado de Pawlowsky-Glahn *et al.*, 2007).

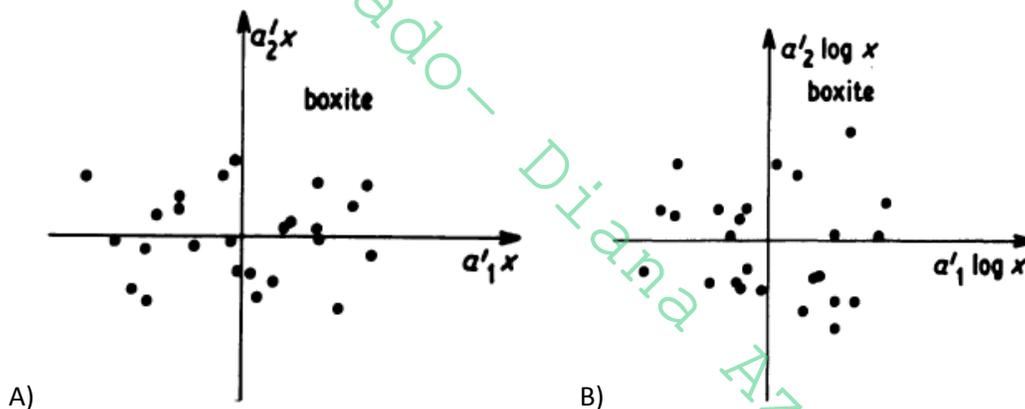


Figura N° 8: Diagrama de dispersión de componentes principales para datos de Bauxita. A) diagrama de dispersión de componentes principales para datos brutos; B) diagrama de dispersión de componentes principales para datos transformados a relaciones logarítmicas (tomado de Aitchison, 1986).

2.9.2. Análisis de Componentes Principales y Biplots Composicionales

2.9.2.1. Biplots Composicionales

Gabriel (1971) introdujo el biplot para representar simultáneamente las filas y columnas de cualquier matriz por medio de una aproximación de rango-2. Aitchison (1997) la adaptó a los datos

de composición y demostró que era una útil herramienta exploratoria y expositiva (Aitchison y Greenacre, 2002; Pawlowsky *et al.*, 2015).

Mediante un gráfico de biplot composicional (Aitchison y Greenacre, 2002; Egozcue y Pawlowsky-Glhan, 2011) se puede observar al mismo tiempo las variables y las muestras (es un despliegue multivariable para poder apreciar de forma simultánea a las partes de la composición). Las muestras son desplegadas como puntos y las componentes como rayos. El biplot se construye al obtener una descomposición de los valores singulares de la matriz de covarianzas utilizando la transformación CLR (Thio-Henestrosa y Comas, 2011).

Los elementos principales de un biplot son (Figura N° 9):

- el origen O
- d vértices x_i
- n casos (observaciones) α
- d radios Ox_i
- vínculos $x_i x_j$

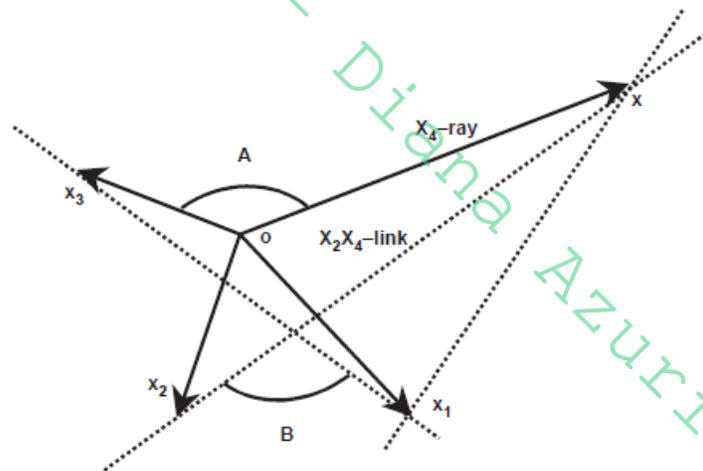


Figura N° 9: Principales características de un biplot de covarianza. El centro O representa el origen en un biplot euclidiano, y la media geométrica $g(\mathbf{x}) = \sqrt[D]{x_1 \cdots x_D}$ en un biplot de composición. El ángulo (A) entre los rayos es significativo en biplots euclidianos, mientras que en biplots composicionales el ángulo (B) entre los enlaces es particularmente importante (tomado de Otero *et al.*, 2005).

Thio-Henestrosa y Comas (2011) en su manual de CoDaPack indican que una vez realizada el gráfico, el usuario puede elegir: 1) qué vista 2D prefiere (ejes XY, YZ o XZ); 2) mostrar observaciones o no, y 3) el biplot que se mostrará dependiendo del valor α seleccionado.

$\alpha = 0$ corresponde a un Biplot de Covarianza (Figura N° 10)

$\alpha = 1$ a un Biplot de Forma

$\alpha = 0,5$ Biplot de escalado simétrico, que es el valor predeterminado.

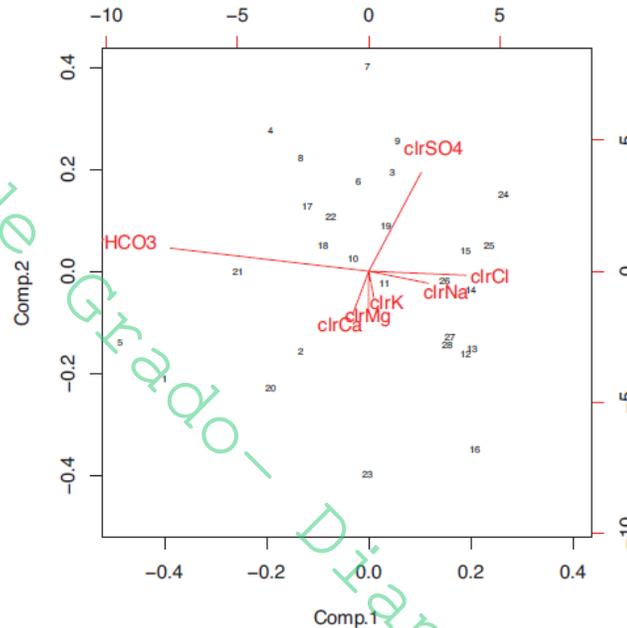


Figura N° 10: Biplot de covarianza correspondiente a datos de análisis de agua subterráneas de Alemania tomados de Moeller *et al.* (2008). Se representa el 82,45% de la varianza de los datos (extraído de Egozcue y Pawlowsky, 2011).

2.9.2.2. Interpretación de Biplots composicionales

La interpretación se basa en los enlaces entre los rayos así como también se tiene en cuenta los rayos en sí, cada rayo representa una variable CLR y su longitud se asocia con la varianza explicada en la proyección. Las direcciones de los rayos indican aquellas observaciones con un mayor dominio de la parte compositiva (Egozcue y Pawlowsky-Glahn, 2011).

Las relaciones que se pueden observar en estos diagramas según Otero *et al.* (2005) son:

- el coseno de un ángulo entre dos variables aproxima el coeficiente de correlación entre las variables CLR;

- la longitud de un vínculo entre los rayos CLR (x_i) y CLR (x_j) es proporcional a la varianza de $\log (x_i / x_j)$ (Egozcue y Pawlowsky-Glahn, 2011);
- si dos vértices están próximos uno del otro, su cociente puede ser casi constante, y pueden ser proporcionales;
- si dos enlaces entre cuatro variables CLR diferentes son ortogonales, los correspondientes pares de cocientes podrían ser independientes;
- si tres o más vértices se encuentran sobre el mismo enlace, la subcomposición correspondiente podría tener un solo grado de libertad;
 - cuanto más largo sea un rayo, más variación tendrá la variable, ya que un rayo identifica en su longitud la cantidad de varianza expresada de la variable a la cual representa.

Según Pawlowsky *et al.* (2015):

- si los vértices de rayos coinciden, su línea de regresión podría tener pendiente unidad, y la varianza es cero por ende la relación entre las variables es constante
- Si la proporción de varianza capturada por el biplot no es suficientemente alta, dos vértices coincidentes implican que $\ln (x_j / x_k)$ es ortogonal al plano del biplot, y por lo tanto esto es una indicación de la posible independencia de esa log-ratio y las dos primeras direcciones principales de la descomposición del valor singular.
- En el biplot de forma (Figura N° 10-B), un rayo corto indica una mala representación de la correspondiente variable CLR en el plano de las dos primeras componentes principales (Egozcue y Pawlowsky, 2016)

Interpretación del ejemplo de la Figura N° 11:

- se aprecia que la mayor parte de varianza está asociada a los log-cocientes de Cl^- y Na^+ sobre HCO_3^- (ya que si se unen los vértices de los rayos son los que tienen mayor longitud, obsérvese en verde dichas uniones, se aplica que la longitud de un vínculo entre los rayos CLR (x_i) y CLR (x_j) es proporcional a la varianza de $\ln (x_i / x_j)$)
- la varianza de $\ln (\text{Na}^+/\text{Cl}^-)$ debe ser pequeña (ver línea azul en figura N° 11B) porque la longitud del vínculo entre los vértices de los rayos CLR (x_i) y CLR (x_j) es pequeña.

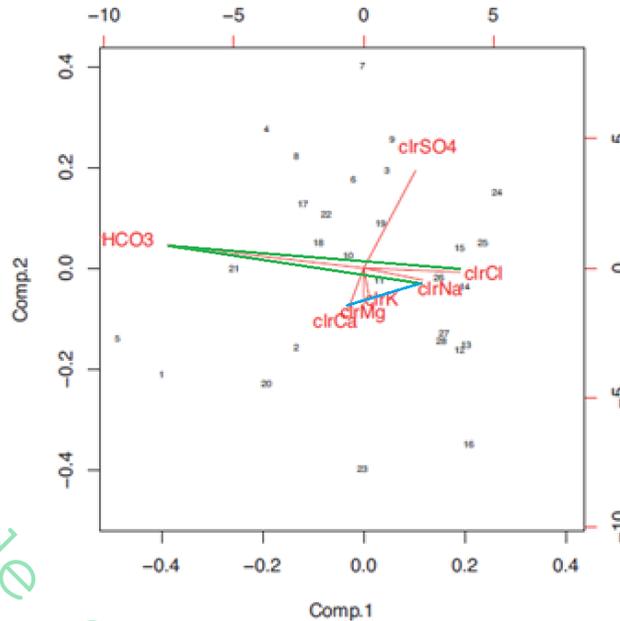


Figura N° 11: Interpretación del diagrama biplot de la Figura N° 10 (extraído de Egouzcue y Pawlowsky, 2011) para el estudio de salinización de un acuífero en Alemania.

- Por otra parte se sugiere que los log-cocientes que contienen HCO_3^- están poco correlacionados con los que no lo contienen, por ejemplo como $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ (se aplica que si dos enlaces entre cuatro variables CLR diferentes son ortogonales, los correspondientes pares de cocientes podrían ser independientes)

2.10. Software CoDaPack

En este trabajo se utiliza el programa CoDaPack Version 2.02.21 (Comas-Cufi y Thio-Henestrosa, 2011) para el tratamiento de los datos. Este programa es desarrollado por la Universidad de Girona, España (www.udg.edu) y es un software libre. Tanto el manual como el software se pueden descargar de forma gratuita desde la página web siguiente:

<http://ima.udg.edu/CoDaPack>.

CoDaPack posee tres áreas diferentes: el área de variables, el área de datos y el área de resultados que tiene una ventana de salida textual y una salida gráfica independiente (Figura N° 12). Así mismo posee una barra de menús, en la cual se diferencian 5 etiquetas: Archivo (*File*), Datos

(Data), Estadística (Statistics), Gráficos (Graphs) y Ayuda (Help). Estas son las que permiten realizar el tratamiento de los datos composicionales (Figura N° 13).

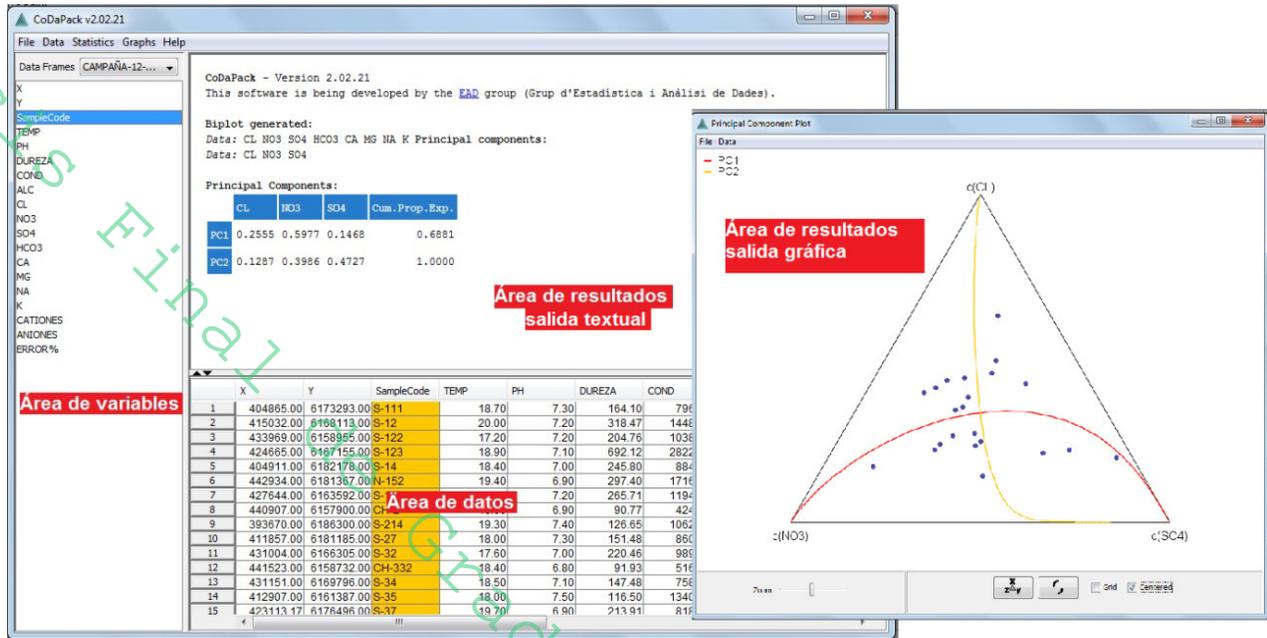


Figura N° 12: Se observa la ventana principal de programa CoDaPack, con sus respectivas áreas indicadas con cuadros rojos.

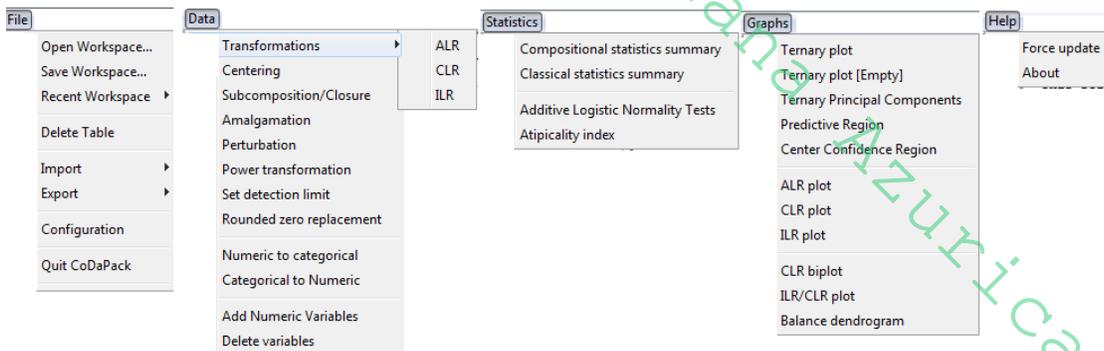


Figura N° 13: Se ilustran las etiquetas que posee el software CoDaPack para el tratamiento de los datos, y sus opciones, a modo de presentar la amplitud de manejo de los datos que posee la herramienta.

El software permite el análisis de datos composicionales mediante opciones de menú *Statistics: compositional statistics summary* arrojando tablas y matrices que permiten observar cómo se comportan las diferentes partes, cuando están relacionadas por cocientes y logaritmos naturales.

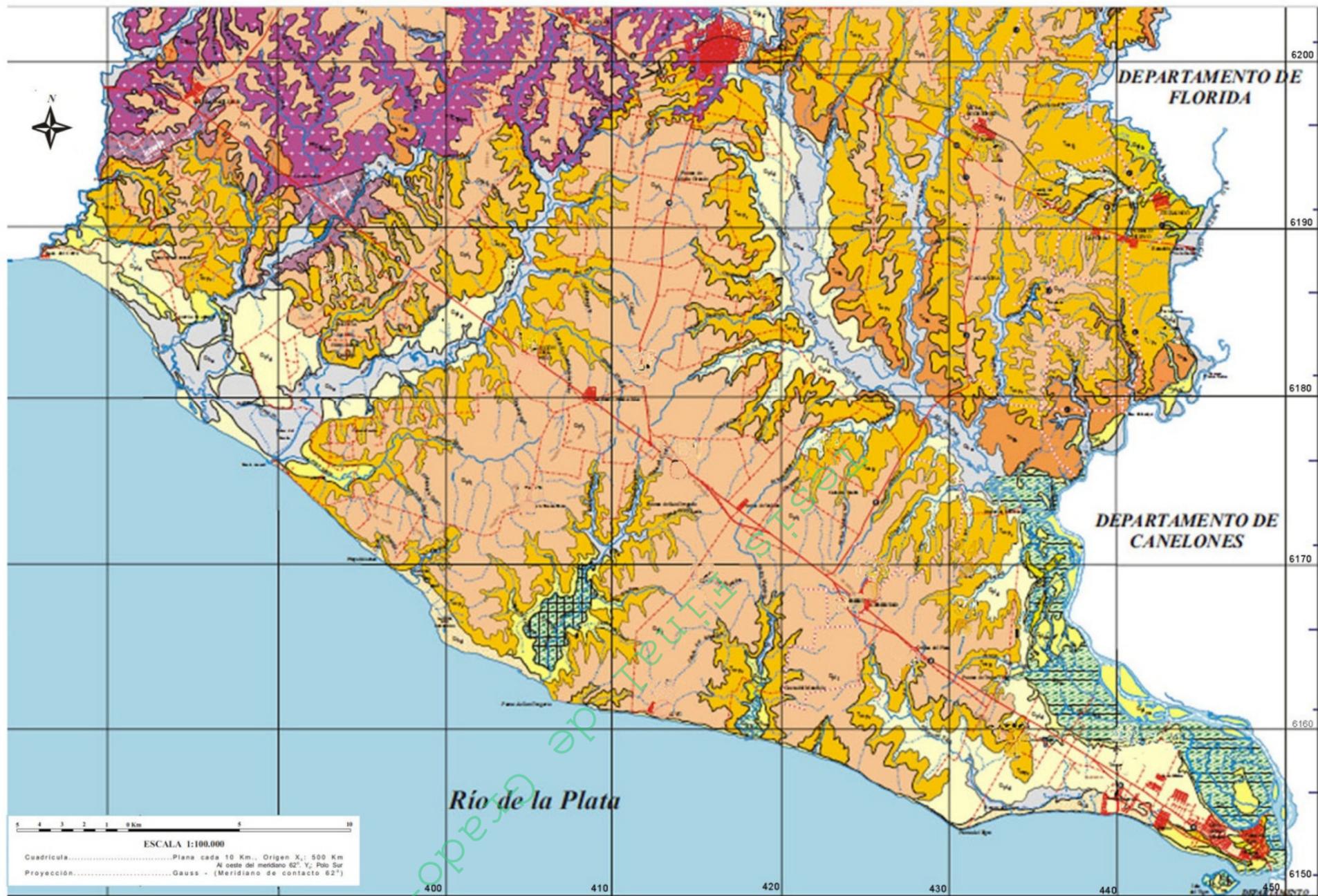
3. Antecedentes del SAR en el área de estudio

3.1. Antecedentes Geológicos

El Sistema Acuífero Raigón (SAR) fue definido por Haile – Meskale (1990) como el conjunto sedimentario que se encuentra acotado en la base por las formaciones Camacho o Fray Bentos y en el techo por las formaciones Libertad o Dolores, cuando estas existen (Figura N° 14), y que abarca el área geográfica de este trabajo. Posteriormente ha sido estudiado detalladamente por Carballo – INYPSA (1995), De los Santos *et al.* (1998, 1999), y Postiglione *et al.* (2006), entre otros. Estos trabajos caracterizaron al SAR desde el punto de vista geológico, hidráulico, hidroquímico, estratigráfico y de vulnerabilidad, generando algunos modelos de funcionamiento.

El sistema acuífero comprende gran parte de la sección occidental del graben o fosa de Santa Lucía, según confirman datos de perforaciones y geofísicos. Esta cubeta estructural se implanta a partir del Jurásico con las primeras manifestaciones tectono-magmáticas relacionadas a la desagregación del continente Gondwana y posterior apertura Atlántica. Se desarrolla en gran parte del departamento de Canelones, el borde sudoccidental de Lavalleja y Sur de San José, continuando en la plataforma continental (De Santa Ana *et al.*, 1992; Veroslavsky, 1999). De Santa Ana *et al.* (1992) la definen como un rift abortado que se desarrolló sobre el área cratónica correspondiente al Terreno Piedra Alta (Bossi *et al.*, 1993). Presenta una geometría alargada de 150 km de largo y 45 km de ancho, en dirección ENE-WSW. Su relleno está constituido por una sucesión volcano-sedimentaria de edad Jurásico Tardío a Cretácico de ca. 2400 m, cubierta por una delgada cobertura de sedimentitas y sedimentos Cenozoicos (Veroslavsky 1999).

Desde el punto de vista geológico el Sistema Acuífero Raigón está estructurado como un conjunto de formaciones geológicas de edades Paleógeno – Cuaternario (Figura N° 15). Posee como piso las formaciones Camacho y Fray Bentos y de techo las formaciones Libertad y Dolores, siendo la Formación Raigón la unidad portadora de agua subterránea por excelencia. Este conjunto sedimentario se compone de estratos arenosos a gravillosos, con intercalaciones de niveles arcillosos, brindándoles carácter multicapa. Esto es observado en las descripciones de 12 pozos y en tres cortes geológicos que se presentan en el anexo (A1 y A2).



REFERENCIAS GEOLÓGICAS

FANEROZOICO

- Cenozoico**
- Holoceno**
- Qh_a Aluviones
 - Qh_b Playas
 - Qh_d Dunas
 - Qh_e Bañados
 - Qh_f Barras Litorales y Fluviales

- Quaternario**
- Qpl_{vs} Formación Villa Soriano
 - Qpl_d Formación Dolores
 - Qpl_b Formación Barrachás
 - Qpl_{ch} Formación Chuy
- Terciario Mio-Plioceno**
- Tm_{ra} Formación Raigón
- Oligoceno**
- Tob₁ Formación Fray Bentos

PROTEROZOICO

Protomozoico Inferior

- Diques máficos
- Granito de Mahoma
- Granito Arroyo de la Virgen
- Granito Café
- Granito Carreta Quemada

- Magmatismo Paso Cames**
- Granito Cañada de la Isla
 - Granodiorita de Paso Cames
 - Granodiorita de Arroyo Guaycutí
 - Granodiorita de Tía Josefa
 - Complejo Gabro-Tonalita-Granodiorita del Arroyo Carreta Quemada

- Magmatismo Paso Raigón**
- Gabro Carreta Quemada
 - Gabro Tía Josefa
 - Gabro Mahoma
 - Granito Cerro Albornóz
 - Granito Mal Abrigo

- Magmatismo San José Zambuco**
- Granito Arroyo del Sauce
 - Granito Cañada Miranda
 - Complejo Granítico Arroyo Jesús María
 - Complejo Granítico San Gregorio
 - Metagabro de Cerros Negros

- Granitos deformados de Ismael Cortinas
- Paraisites y Anfibolitas de Cañada de los Álamos
- Formación Paso Severino
- Formación Montevideo

Figura 14– Mapa geológico del área de estudio (modificado de Spoturno *et al.*, 2004).

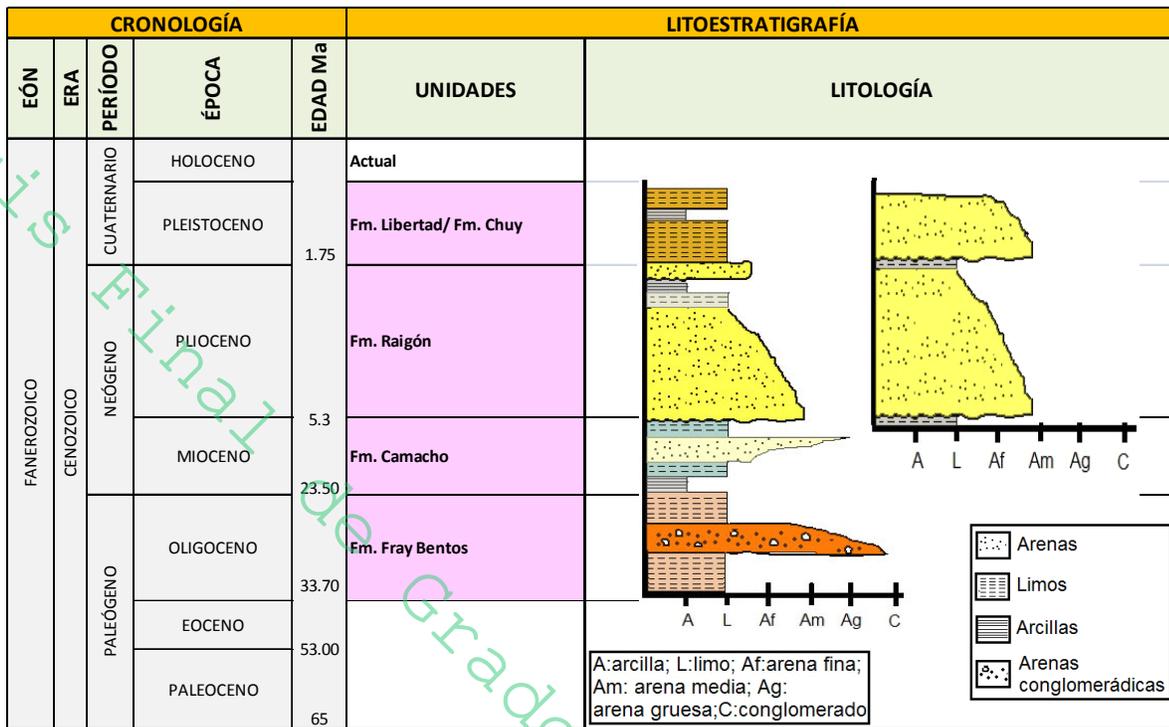


Figura N° 15: Columna estratigráfica tipo del área en estudio (en rosado: SAR, modificado de Postiglione *et al.*, 2006).

Además Postiglione *et al.* (2006) en el área de estudio reconocen la existencia del Acuífero Chuy, hacia la zona sureste en Rincón de la Bolsa, con conexión hidráulica lateral con el Acuífero Raigón. A continuación se desarrollarán los principales rasgos geológicos de las unidades del SAR.

3.1.1. Formación Fray Bentos (Oligoceno)

La Formación Fray Bentos definida por Goso (1965), se encuentra por encima de depósitos cretácicos, cronológicamente ubicada entre el fin del período Paleógeno y principios del Neógeno antecedida por un período erosivo. Spoturno *et al.* (2004) la ubican en el Oligoceno.

Corresponde a depósitos de origen continental, con un color homogéneo característico rosado-marrón rojizo con implicancias climáticas semiáridas, constituido por limos loésicos, areniscas finas y finas a medias, lutitas y fanglomerados así como abundante carbonato (Ubilla, 2004; Spoturno *et al.*, 2004). Su base se apoya en discordancia erosiva tanto en los depósitos cretácicos, como en las

rocas del basamento cristalino. Aflora en laderas medias y bajas del curso inferior y medio del Río San José y al Oeste en el valle del curso medio del Arroyo Pavón (Spoturno *et al.*, 2004).

La potencia media en superficie de la formación ronda los 10 a 15 m, como en Picada de Berget en el Río Santa Lucía (límite entre los departamentos de Canelones y Florida) y en canteras presentes en el litoral Oeste; en cambio, en subsuelo logra sus mayores espesores alcanzando en algunas zonas algo más de 90 m (cuencas Santa Lucía y Merín) (Ubilla, 2004).

Postiglione *et al.* (2006) comprueban la aparición de dichos sedimentos en todas las perforaciones de alcance medio, realizadas en el área de estudio, debajo de los sedimentos terciarios y cuaternarios de las formaciones Camacho, Raigón y Libertad.

3.1.2. Formación Camacho (Mioceno)

Definida inicialmente por Caorsi y Goñi (1958) como “Areniscas Fosilíferas” de Camacho y luego con criterio estratigráfico se redefine como Formación Camacho por Goso (1965). Cronológicamente se ubica en el Mioceno Tardío.

Está caracterizada por depósitos de origen marino asociados a la Transgresión Entrerriana (Perea y Martínez, 2004) constituidos por: areniscas desde muy finas a gruesas, limolitas gris-verdosas y pelitas arcillosas grises a negras, bancos de lumaquelas de color grisáceo (Spoturno *et al.*, 2004) de naturaleza biodetrítica y abundancia de fósiles. Se apoya en discordancia erosiva sobre el basamento cristalino y la Formación Fray Bentos; en el techo es transgredida parcialmente por los depósitos de la Formación Raigón (Postiglione *et al.*, 2006; Perea y Martínez, 2004).

Se localiza en las bases de las barrancas costeras del Río de la Plata, con espesores máximos de hasta 15 m, alcanzando los 200 m hacia la plataforma continental según datos de los pozos Gaviotín y Lobo (Stoakes *et al.*, 1991; de Santa Ana y Ucha, 1994). Hacia el Norte la unidad tiende a adelgazarse, adoptando una disposición en forma de cuña (Spoturno *et al.*, 2004).

3.1.3. Formación Raigón (Plioceno-Pleistoceno)

La Formación Raigón con edad Plioceno Tardío – Pleistoceno Medio (Perea y Martínez, 2004) fue propuesta inicialmente por Caorsi (1957) incluyéndola dentro de lo que se denominaban “Sedimentos Pampeanos”, luego Goso (1965) la define como formación separándola de este conjunto de sedimentos.

Está constituida por depósitos de origen continental con predominio de un sistema fluvio-deltaico y transicional (Goso, 1965; Preciozzi *et al.*, 1985; Spoturno *et al.*, 1993) con destacado desarrollo superficial. Se compone litológicamente de arenas de granulometría variable de colores claros, limos arenosos pardo claro, lentes de arcillas de tonos verdosos y conglomerados (Goso, 1965).

Estratigráficamente, en la zona Sur, se apoya en los sedimentos de Formación Camacho. Hacia el sector central y Norte, la unidad se apoya en discordancia erosiva sobre Formación Fray Bentos y es cubierta en gran parte por los depósitos de la Formación Libertad (Spoturno *et al.*, 2004).

Se la puede observar fisiográficamente en laderas medias y bajas y algunos valles. Las barrancas costeras del Río de la Plata constituyen las mejores exposiciones en especial en San Gregorio, Kiyú, Mauricio y Ordeix (Spoturno *et al.*, 2004). Postiglione *et al.* (2006) reconocen esta unidad sedimentaria en la región, restringida a pequeñas canteras de extracción de material arenoso y a cárcavas de erosión. Los resultados de la cartografía geológica efectuada por Spoturno *et al.* (2004) indican que la unidad se desenvuelve en superficie entre cotas +20 y 0 m con un intervalo de ± 10 m en la región Sur y entre cotas +10 y +30 m con intervalo de ± 5 m en la región Noroeste.

Spoturno *et al.* (2004) señalan además que la Formación Raigón posee dos zonas diferenciadas por sus características descriptivas, siendo el Río San José el límite entre ambas. Esta postura es compartida por Postiglione *et al.* (2006) y por otros autores que han realizado estudios en el SAR. Asimismo, Spoturno *et al.* (2004) señalan que según el registro de facies, la Zona Norte (Este-Noreste del Río San José) evidencia sistemas fluviales entrelazados, en tanto que las facies en la Zona Sur (Sur-Suroeste del Río San José) indican sedimentación sobre una planicie costera.

Por lo anteriormente descrito, se considera que la Formación Raigón en el área de estudio tiene un origen continental-litoral. La forma de explicar este suceso sería mediante sucesivos pulsos de detritos siendo canalizados en régimen fluvial (Zona Norte), mientras que en la zona costera presentaría características de un delta progradante y, dependiendo de la dinámica costera, se operaría un retrabajamiento de los sedimentos por acción de olas o de planicies de mareas (Spoturno *et al.*, 2004).

Como se mencionó anteriormente, el entalle del Río San José es quien divide a la formación en dos zonas bien delimitadas. A continuación se describen ambas zonas según sus litofacies.

3.1.3.1. Litofaciología en la zona Norte

Se observa dos ciclos depositacionales en sucesión granodecreciente, separados por una discontinuidad textural originada por un cambio en el proceso depositacional (Postiglione *et al.*, 2006). El primer ciclo corresponde a depósitos más continentales, como arenas medias y gruesa a gravillosas con cantos, y el segundo son fracciones finas, pelitas y limolitas, atribuibles a rellenos de canales abandonados (Spoturno *et al.*, 2004).

3.1.3.2. Litofaciología en la zona Sur

Se observan dos grandes predominios, en la parte Sur-Oeste fracciones pelíticas y arenosas finas a medias, en tanto en la parte Centro-Este fracciones arenosas sobre niveles pelíticos (Spoturno *et al.*, 2004). Postiglione *et al.* (2006) describen en esta zona 5 facies:

Litofacie 1: base de la Formación Raigón, sucesión grano decreciente entre las cotas -12 m y +2 m.

Litofacie 2: secuencia con predominio de litología pelítica sobre la arenosa entre cotas de +2 m y +7 m \pm 2 m.

Litofacie 3: compuesta por arenas de granulometría fina y media, con tendencia al acuñamiento de Norte a Sur y de Este a Oeste, situada entre +7 m y +14 m \pm 2 m.

Litofacie 4: arenosa con gradación normal desde sabulitas hasta fracciones media y fina, situada entre los +14 m y +19 m \pm 1 m. Cubierta parcialmente por la Litofacie 5 y recortada por los depósitos Cuaternarios de la Formación Libertad.

Litofacie 5: sucesión granodecreciente compuesta por un horizonte francamente arenoso sin la presencia de episodios pelíticos importantes, entre cotas +19 m y +24 m \pm 1 m, recortado en discordancia erosiva por los depósitos de Formación Libertad.

3.1.4. Formación Libertad (Pleistoceno)

Goso (1965) define la Formación Libertad, separándola de lo que Caorsi y Goñi (1958) habían denominado Loess de Arazatí. En cuanto a su ubicación cronoestratigráfica, Ubilla y Perea (1999) le atribuyen edad Pleistocénica.

Está compuesta litológicamente por loess de color pardo, limos con variable contenido de arena fina y arcilla de colores pardos y arcillas gris verdosas con moteados marrones, observándose

presencia de carbonato de calcio como un componente recurrente de diversas formas. Estratigráficamente se encuentra apoyada en discordancia erosiva sobre los materiales del basamento cristalino, así como también con las formaciones Asencio, Fray Bentos y Raigón (Spoturno *et al.*, 2004).

Fisiográficamente son depósitos que ocupan laderas medias a altas e interfluvios generando superficies onduladas, con potencias que no superan los 30 m y poca densidad de afloramiento, hallándola en cárcavas o zonas de laderas (Spoturno *et al.*, 2004).

3.1.5. Formación Chuy (Peistoceno)

La Formación Chuy fue definida por Goso (1972), corresponde a una unidad del Pleistoceno (Martínez y Ubilla, 2004) de origen marino transgresivo, cuya sucesión de depósitos ocurrió a partir del entallamiento post- Libertad (Postiglione *et al.*, 2006).

Postiglione *et al.* (2006) describen faciológicamente dicha unidad diferenciando dos litofacies:

- Una Litofacie Basal, que se sitúa entre -14 m y +8 m, se trata de una sucesión arenosa que se apoya en discordancia erosiva sobre las formaciones Camacho y Fray Bentos (Spoturno *et al.*, 2004), granodecreciente hasta un nivel pelítico arcilloso.
- Una Litofacie Superior, situada entre las cotas de +8 m y +15 m, que consiste en una sucesión de arenas, apoyadas en la unidad basal, con granodecrecencia normal, cuyo techo es recortado por los episodios limo-arcillosos de la Formación Dolores (Spoturno *et al.*, 2004). No están claras las vinculaciones laterales de ambas formaciones (Chuy y Raigón), probablemente formen un sistema hidrogeológico común relacionando las aguas contenidas en ambos acuíferos.

Fisiográficamente se localiza en la faja costera del Río de la Plata, y se encuentra asociada a las desembocaduras de los principales cursos de agua (arroyos Del Tigre, Mauricio, Pavón, Pereyra y Cufre) observándose afloramientos en barrancas de la zona Norte y Noroeste de la localidad de Rincón de la Bolsa. La potencia de dicha formación va desde 32 m (Oeste-Suroeste) a 14 m (Suroeste) (Spoturno *et al.*, 2004).

3.2. Antecedentes Hidrogeológicos

3.2.1. Hidráulicos

De acuerdo con Haile- Meskale (1990), el SAR se caracteriza por ser un sistema hidráulico multicapa: libre, semi-confinado, o confinado. El carácter de libre, confinado o semi-confinado prevalece en función de la variación lateral y vertical de la permeabilidad de un lugar a otro, ya que existen lentes arcilloso-limosos en la unidad acuífera. Asimismo, el citado autor menciona que en el SAR la respuesta general del agua subterránea a la precipitación refleja el carácter de semi-confinado o de libre, basado en la relación existente entre el nivel del agua y la precipitación.

En función de la geología, el SAR se subdivide en dos regiones (zona Sur y zona Norte) (Spoturno *et al.*, 2004), esta separación se debe a la existencia de una discontinuidad en la distribución espacial de los sedimentos de la Formación Raigón, originada por el entalle del Río San José. Esto genera también una discontinuidad hidráulica, que se ve reflejada en el mapa piezométrico (Figura N° 16A) presentado por Postiglione *et al.* (2006). Con base en los diferentes comportamientos hidráulicos mostrados, Postiglione *et al.* (2006) efectuaron una división en subsistemas (Figura N° 16B), que es adoptada en este trabajo.

3.2.1.1. Sub-sistema Noreste (Postiglione et al. 2006)

Posee como límites al Este el Río Santa Lucía, al Oeste el Río San José y al Sur y Norte afloramientos del basamento cristalino, aunque Postiglione *et al.* (2006) tomaron hasta la vía férrea que pasa por las localidades de Villa Rodríguez, San José y Juan Soler (Figura N° 16B). Su comportamiento hidráulico corresponde a un acuífero libre a semiconfinado, existe una divisoria de aguas subterráneas aparente, localizada desde la localidad de Rodríguez hasta la desembocadura del Río San José en el Santa Lucia. De acuerdo con Postiglione *et al.* (2006) las transmisividades varían en el orden de los 300 m²/d; el coeficiente de almacenamiento estimado es del orden de 1×10^{-3} ; y los gradientes hidráulicos tienen una media de 0,003.

3.2.1.2. Sub-sistema Sur (Postiglione et al. 2006)

Abarca mayormente el área de estudio ocupando 1.400 km², cómo límites posee los ríos Santa Lucía, San José, de la Plata, el Arroyo Pavón, y entre este último y el San José por la desaparición de

los niveles más permeables de la unidad Raigón. Debido a la amplitud del área, Postiglione *et al.* (2006) distinguen tres zonas según su comportamiento hidráulico (Figura N° 16B):

3.2.1.2.1. Zona Oeste:

Posee al arroyo Pereira como eje y área de descarga (Figura N° 16B). Los gradientes hidráulicos varían entre 0,002 y 0,006, con una media de 0,003. La transmisividad se aproxima al orden de los 300 m²/d y el coeficiente de almacenamiento en torno a 3 x 10⁻². La Formación Raigón aflora en los márgenes de arroyos.

3.2.1.2.2. Zona Sur:

Ubicada entre zona Oeste y zona Este, con límite oeste la zona Oeste y límite Este una línea que se extiende entre el empalme de las rutas 3 y 1 y Playa Pascual (Figura N° 16B). Es la principal zona del SAR, con mayores potencias de la Formación Raigón y con los mayores caudales, de donde se extrae aguas para riego. Los gradientes varían entre 0,001 y 0,004. La transmisividad media es del orden de los 600 m²/d y el coeficiente de almacenamiento en torno a 1 x 10⁻⁴. La Formación Raigón aflora en los márgenes de arroyos.

3.2.1.2.3. Zona Este:

Se ubica entre la zona Oeste, la zona Sur, el Río San José y el Río Santa Lucía, con direcciones de flujo hacia estos cursos (Figura N° 16B). La descarga es hacia el Río San José. Los gradientes se encuentran entre 0,002 y 0,004. La transmisividad está en el entorno de los 300 m²/d y el coeficiente de almacenamiento en 1 x 10⁻⁴. La Formación Raigón aflora en los márgenes de arroyos.

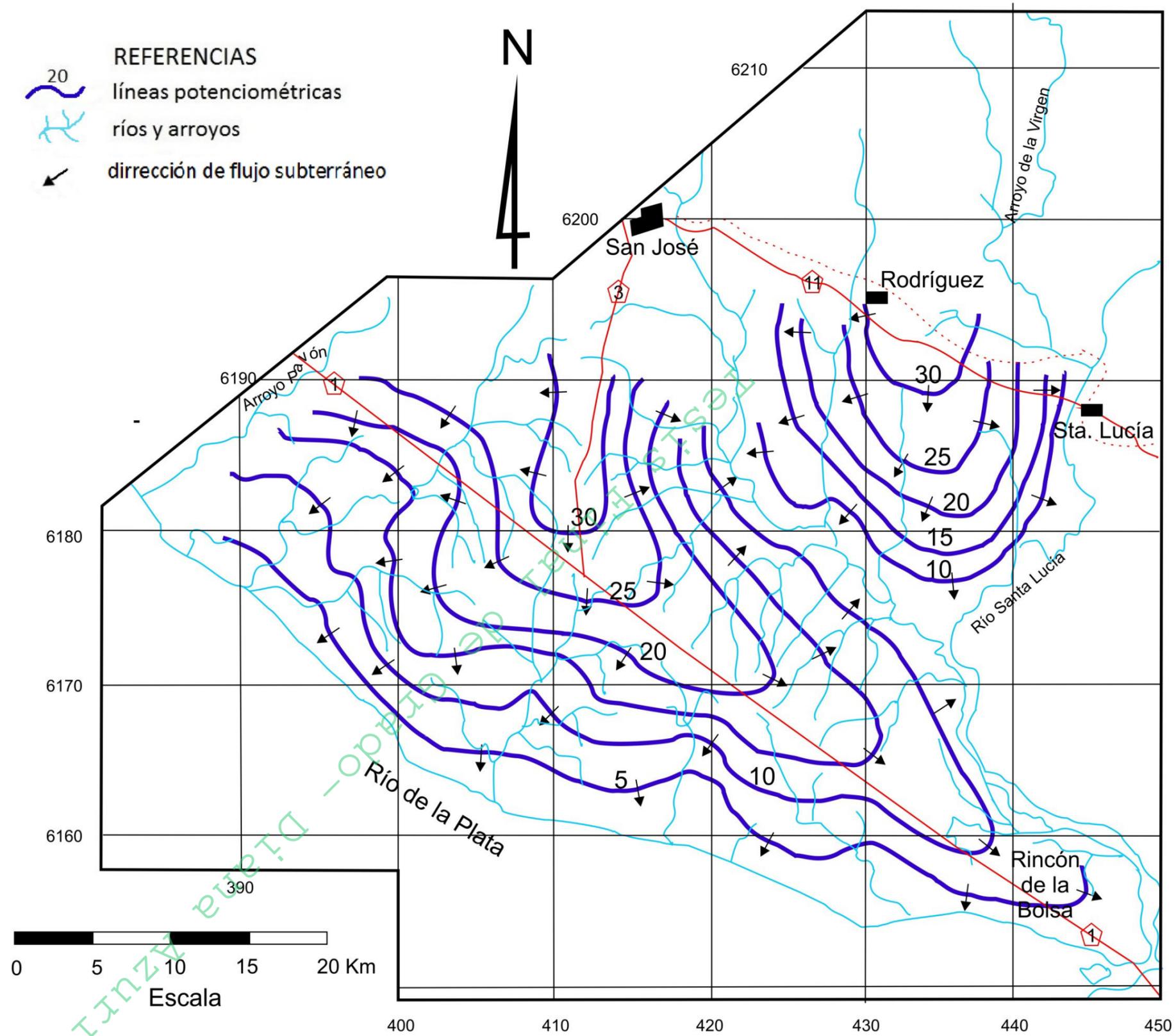


Figura N° 16A: Mapa piezométrico del Sistema Acuífero Raigón (Modificado de Postiglione *et al.* 2006).

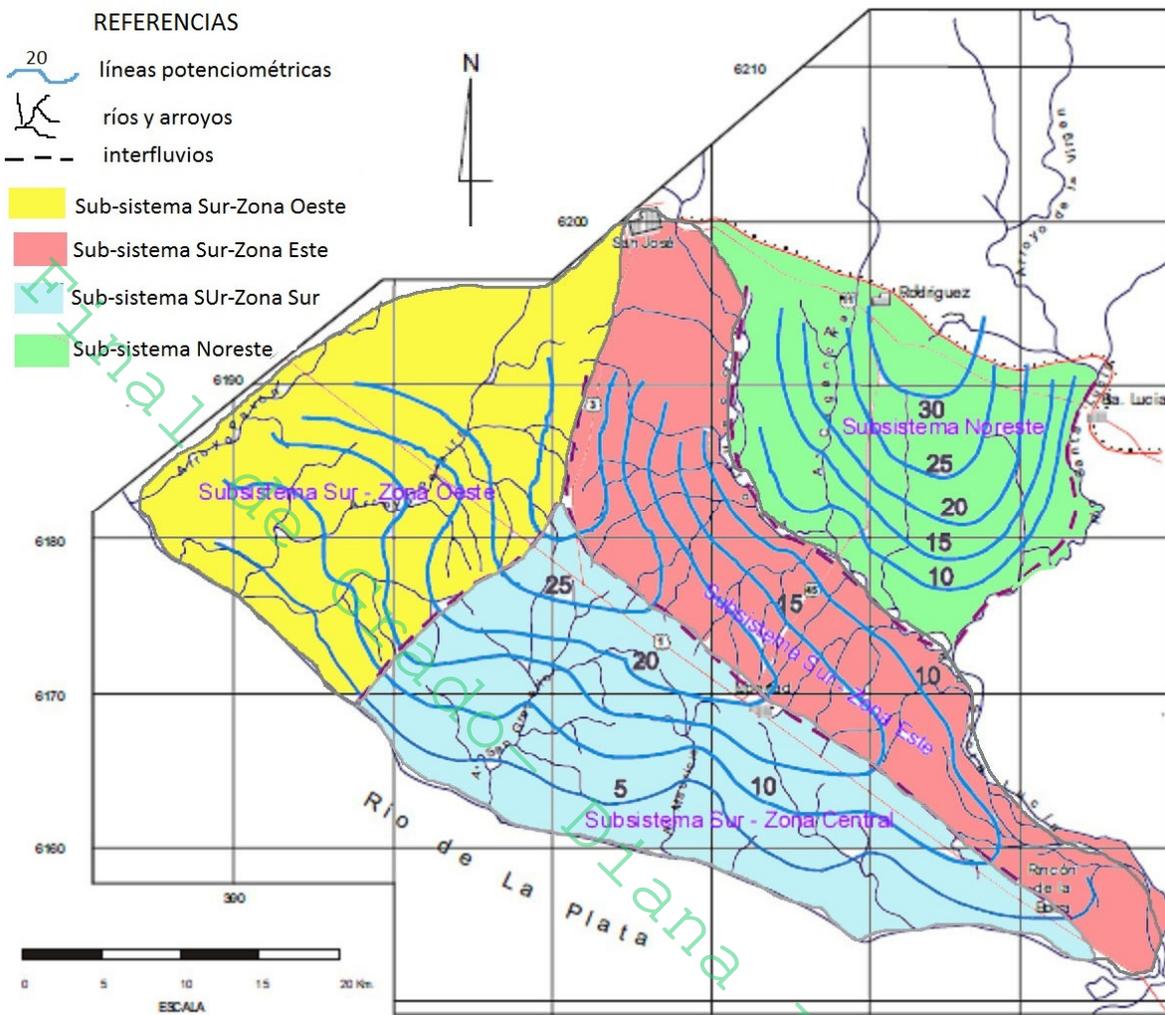


Figura N° 16B: Subsistemas del SAR con diseño de las curvas potenciométricas (tomada y modificada de Postiglione *et al.*, 2006).

3.2.2. Niveles estáticos

Según datos publicados en Postiglione *et al.* (2006) las variaciones de los niveles estáticos entre los años 2003 y 2004 del sub-sistema Sur, oscilan alrededor de los 2 m de descenso. En cambio en el sub-sistema Noreste, el descenso es poco más de 50 cm, evidenciándose además una respuesta rápida a las precipitaciones.

Datos publicados por Pena *et al.* (2013) en campañas realizadas por MIEM-DINAMIGE, indican que los niveles estáticos en el sub-sistema Sur entre los años 2010 y 2013 tuvieron descensos de unos 20 a 50 cm, con casos de hasta 1 m aproximadamente. En cambio para el sub-sistema Noreste el

descenso fue menor, aproximadamente 20 cm. También indicaron un ascenso entorno a los 80 cm en Ciudad del Plata, relacionados a la asociación lateral entre las formaciones Raigón y Chuy. Aún más cercano en el tiempo Pena *et al.* (2016) en la campaña 2015-2016 indican una disminución en los niveles estáticos entorno a los 50 cm en ambos sub-sistemas, registrándose los mayores valores de descenso en el Noreste.

3.2.3. Caudales específicos

Según datos publicados en Postiglione *et al.* (2006) en general los caudales específicos en el sub-sistema Sur son del orden de los $10 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$. En el sub-sistema Noreste los caudales específicos son de $5 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$ en promedio, disminuyendo hasta $1 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$. Datos actualizados por MIEM-DINAMIGE a junio del 2009, indican un caudal medio de $23,5 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$.

3.2.4. Volumen anual de infiltración (Recarga)

Postiglione *et al.* (2006) indican que la recarga estimada promedio por infiltración profunda para el SAR es de $370 \text{ Mm}^3/\text{año}$. La recarga depende directamente del régimen pluviométrico de la cuenca, concluyendo que en los años donde la pluviometría se aproxima a la media, la recarga será moderada, si la pluviometría anual es inferior a 800 mm no habría infiltración profunda y en aquellos años con pluviometría superior a 1400 mm la recarga puede alcanzar valores 2 veces superiores a la del año promedio.

3.2.5. Usos y demanda de aguas del SAR

De acuerdo a Postiglione *et al.* (2006) los usos principales del agua son: riego (85%), industrial (9%) y abastecimiento (6%). Asimismo, estos autores calcularon los consumos de riego en $27,89 \text{ Mm}^3/\text{año}$ considerando un riego durante 6 meses de 24 horas diarias; para el sector industrial calcularon un consumo de $3,11 \text{ Mm}^3/\text{año}$ estimando un bombeo de 10 horas diarias; y finalmente, calcularon un consumo de $1,91 \text{ Mm}^3/\text{año}$ para abastecimiento, estimando un bombeo de 12 horas diarias.

Según datos actualizados por MIEM-DINAMIGE (2009), el SAR en el departamento de San José junto al Sistema Acuífero Salto-Arapey, representan el 43% de la extracción total de aguas subterráneas del país para el área hortifrutícola. La extracción promedio que se registra en el SAR es

de 660 Mm³/año, representando un 30% del total de las aguas subterráneas extraídas de todo el país (MIEM-DINAMIGE, 2009).

3.2.6. Hidroquímica del SAR

Según Carballo – INYPSA (1995), el agua del SAR es principalmente bicarbonatada sódica con excepción de las aguas de tres pozos que mostraron ser cloruradas sódicas. Estos autores concluyeron que estos tres pozos tomarían el agua de otras fuentes distintas del SAR. Posteriormente, Postiglione *et al.* (2006) analizaron las aguas subterráneas del SAR y las clasificaron como bicarbonatadas sódicas en base a 20 muestras, aunque tres muestras fueron clasificadas como bicarbonatadas cálcicas y una muestra como sulfatada sódica.

Hasta el momento no han sido realizados estudios de evolución química de las aguas según la circulación ni la variación temporal de su composición.

Mayores detalles sobre la hidrogeoquímica del SAR se presentan en el Capítulo 4 de este trabajo.

4. Información de la base de datos empleada

Como se detalló en el capítulo anterior, el Sistema Acuífero Raigón ha sido estudiado en otras oportunidades. De todos esos estudios, el que abarcó más aspectos fue el realizado a través del Proyecto RLA/8/031 (Postiglione *et al.*, 2006), por lo que en este trabajo final se emplea la base de datos allí generada, y se toma como referencia para evaluar y comparar resultados.

En dicho proyecto se realizó una caracterización hidrogeoquímica del agua subterránea del acuífero en estudio, estableciendo diversidad de tipos de aguas subterráneas, anomalías de composición, así como su clasificación en base al uso.

4.1. Red de monitoreo hidrogeoquímico

La red para el monitoreo hidroquímico fue diseñada en el Proyecto RLA/8/031 teniendo como objetivo generar políticas para su gerenciamiento. Los criterios que aplicaron Postiglione *et al.* (2006) para la selección de pozos fue que cumplieran con criterios de representatividad de la zona en estudio, a una distancia de un pozo cada 50 km², además de la confiabilidad de la información que hubiera sobre la geología involucrada y características constructivas de los pozos, tales como ubicación de filtros, prefiltros, diámetros de tuberías y demás.

Inicialmente, en el Proyecto RLA/8/031 la red contó con 25 puntos de muestreo y 3 campañas de medición, la 8, 10 y 12. En el presente trabajo se tomaron los datos de la última, para analizar y comparar debido a que es la única con datos geoquímicos completos. Los parámetros determinados fueron: temperatura, pH, dureza total, alcalinidad total, conductividad específica, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺.

En la Campaña 12 el muestreo fue sólo hidroquímico en 20 de los 21 pozos seleccionados (a uno de los pozos no se pudo acceder) más dos pozos que estarían tomando el agua de las Formaciones Libertad (pozo LB1, techo del acuífero, ubicado en Ruta 1 en el Parador La Araucaria) y Fray Bentos (pozo 152, piso del SAR, tomado en el establecimiento La Nueva Estrella) (Figura N° 17). En total hacen 22 muestras de agua (Figura N° 17 y Tabla N° 1).

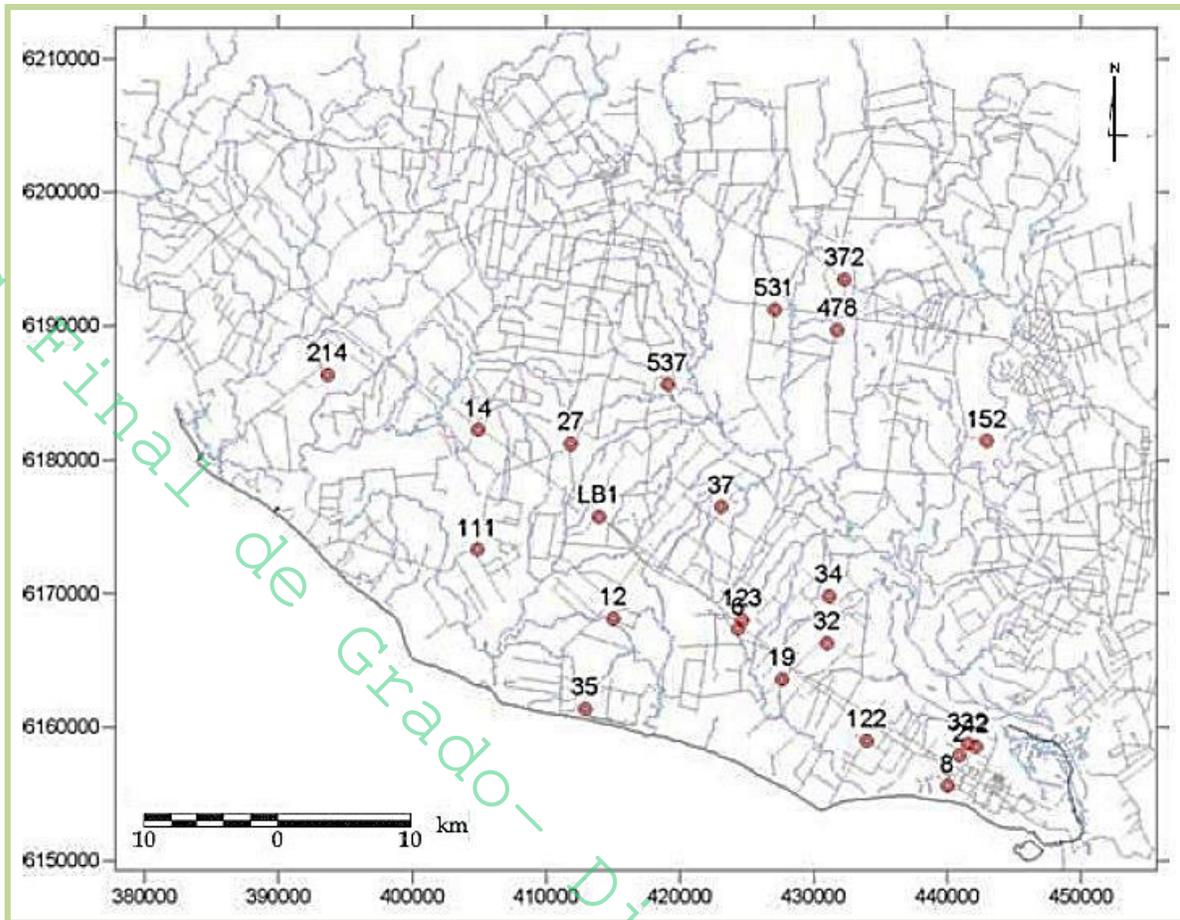


Figura N° 17: Ubicación de los pozos seleccionados de la red establecida en el Proyecto RLA/8/031 (Postiglione *et al.*, 2006).

4.1.1. Calidad de los análisis

La calidad de los datos analíticos fue evaluada por Postiglione *et al.* (2006) mediante el cálculo de balance iónico (Tabla N° 1). Estos autores determinaron que los resultados obtenidos se mantuvieron dentro de márgenes de error sumamente aceptables, siendo observado dos muestras de agua, la 478 y 123 con características excepcionales, que no pudieron interpretarse por los mismos modelos que los restantes.

4.2. Análisis de los datos

El análisis de la información química realizado por Postiglione *et al.* (2006) fue utilizando los diagramas de Piper, Schoeller-Berkaloff y Stiff mediante el software Aquachem. Además la totalidad de los datos fueron tratados mediante métodos estadísticos clásicos con el fin de establecer la

confiabilidad en la separación de las distintas subclases químicas de agua y su correspondencia respecto a la relación roca – agua subterránea. A continuación se detallan las observaciones realizadas por Postiglione *et al.* (2006) para cada tipo de diagrama.

Tabla N° 1: Balance iónico de los datos químicos expresados en mg/l, correspondientes a las muestras de agua de 22 pozos (Tabla N° 2) de la campaña 12 del proyecto RLA/8/031.

X	Y	CÓDIGO DE MUESTRA	BALANCE CATIONES	BALANCE ANIONES	ERROR %
404865,00	6173293,00	111	8,31	8,05	3,153
415032,00	6168113,00	12	14,30	15,49	-7,986
433969,00	6158955,00	122	10,51	10,76	-2,402
424665,00	6167155,00	123	30,49	29,69	2,651
404911,00	6182178,00	14	9,66	9,66	-0,080
442934,00	6181367,00	152	18,45	18,56	-0,566
427644,00	6163592,00	19	11,86	12,11	-2,062
440907,00	6157900,00	2	4,36	4,37	-0,301
393670,00	6186300,00	214	11,76	12,06	-2,510
411857,00	6181185,00	27	8,73	8,46	3,120
431004,00	6166305,00	32	9,48	9,67	-1,940
441523,00	6158732,00	332	5,00	5,39	-7,570
431151,00	6169796,00	34	7,63	7,74	-1,481
412907,00	6161387,00	35	13,40	13,99	-4,354
423113,17	6176496,00	37	7,97	8,57	-7,206
432320,00	6193460,00	372	8,30	8,45	-1,802
442126,00	6158536,00	42	5,21	5,74	-9,650
431776,00	6189655,00	478	29,45	29,08	1,254
427098,00	6191207,00	531	5,92	6,36	-7,142
419080,00	6185590,00	537	6,34	6,75	-6,115
424367,00	6167375,00	6	15,47	16,08	-3,856
413939,00	6175738,00	LB1	10,39	11,12	-6,780

4.2.1. Diagrama de Piper

Las aguas fueron clasificadas en general como bicarbonatadas sódicas, existen 3 muestras bicarbonatadas cálcicas, 18 bicarbonatadas sódicas, 1 clorurada sódica y 1 sulfatada sódica (Figura N° 18). Estas últimas fueron explicadas como el resultado de alteraciones de origen presumiblemente antrópico del agua subterránea, consideradas anómalas hidrogeoquímicamente.

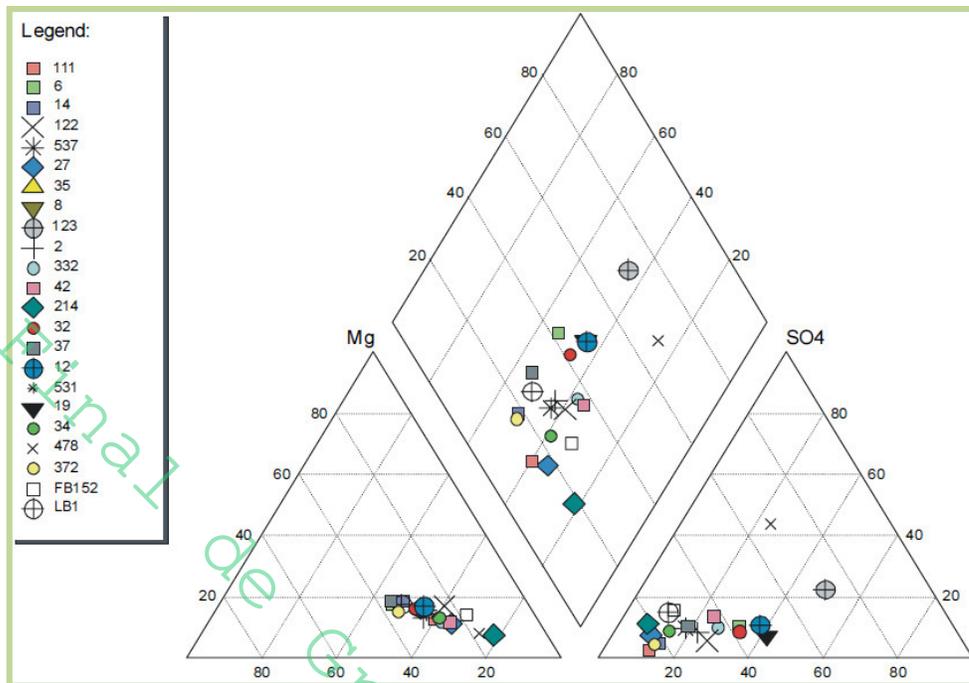


Figura N° 18: Diagrama de Piper correspondiente a la campaña 12 (Postiglioni *et al.*, 2006).

Además Postiglione *et al.* (2006) observaron diferentes reacciones que pueden ocurrir en las aguas subterráneas con la correspondiente vinculación de pozos:

a) Intercambio catiónico:

- presenta una pérdida de Ca^{2+} y leve de Mg^{2+} desde el pozo 37 al pozo 34, con ganancia de Na^+ .
- se observa una pérdida de Ca^{2+} y mantenimiento de Mg^{2+} , con ganancia de Na^+ desde el pozo 35 hacia el pozo 32.

b) Variación aniónica:

- se observa un aumento de Cl^- desde el pozo 32 al pozo 19 con una leve disminución de SO_4^{2-} y mayor de HCO_3^- .
- presenta una disminución de HCO_3^- y muy leve de SO_4^{2-} desde el pozo 37 al pozo 6, con una ganancia de Cl^- .

c) No se observó reducción de SO_4^{2-} , ni precipitación de CO_3^{2-} , ni disolución de CO_3^{2-} , como tampoco cambio de Mg^{2+} por Ca^{2+} .

4.2.2. Diagrama de Stiff

Postiglione *et al.* (2006) establecieron, en base a los diseños de los diagramas, cuatro clases de aguas; además, indican que hay tres muestras muy distintas a estas clases de aguas y entre ellas mismas que corresponden a los pozos 478, 214 y 6. Únicamente el pozo 8 presenta un agua bicarbonatada cálcica. En la Figura N°19 se presenta el mapa del SAR con los diagramas de Stiff.

La división es la siguiente:

- Clase 1- Agua $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$: en los pozos: 537, 27, 34, 37, 14, 111, 372 y 531.

A su vez hay una subdivisión:

- Clase 2- Agua $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$: en los pozos 35 y 123
- Clase 3- Agua $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$: en los pozos: 19, 12, 32 y 122
- Clase 4- Agua $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$: en los pozos 2, 332 y 42 (extracción de Acuífero Chuy)

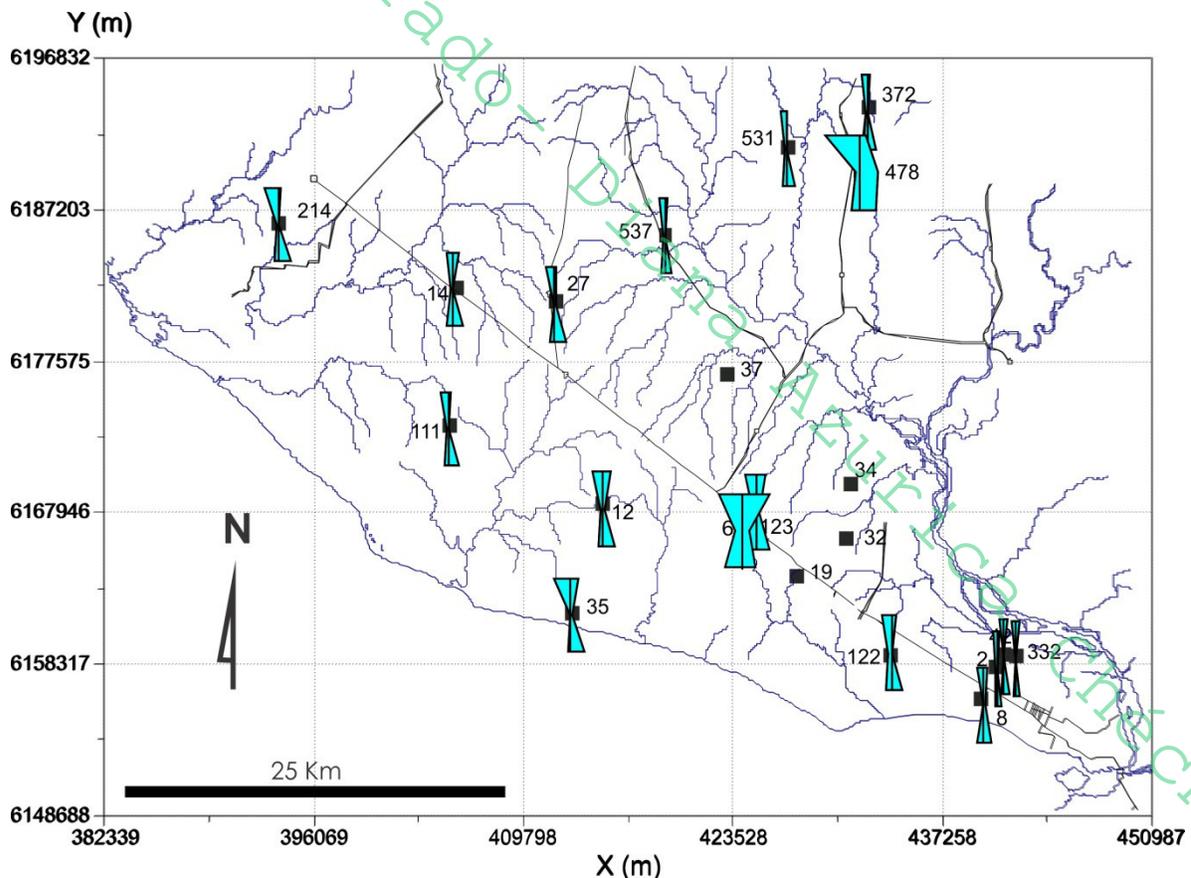


Figura N° 19: Mapa de distribución de los diagramas de Stiff para la campaña 10 en el SAR (datos de Postiglione *et al.* 2006).

4.2.3. Diagrama de Schoeller - Berkaloff

Postiglione *et al.* (2006) en base al diseño de estos diagramas agruparon a las muestras de agua subterránea analizadas en cinco subclases, presentadas en la Figura N° 20. De acuerdo con esos autores, las subclases de agua establecidas se corresponden con los pozos de la siguiente manera:

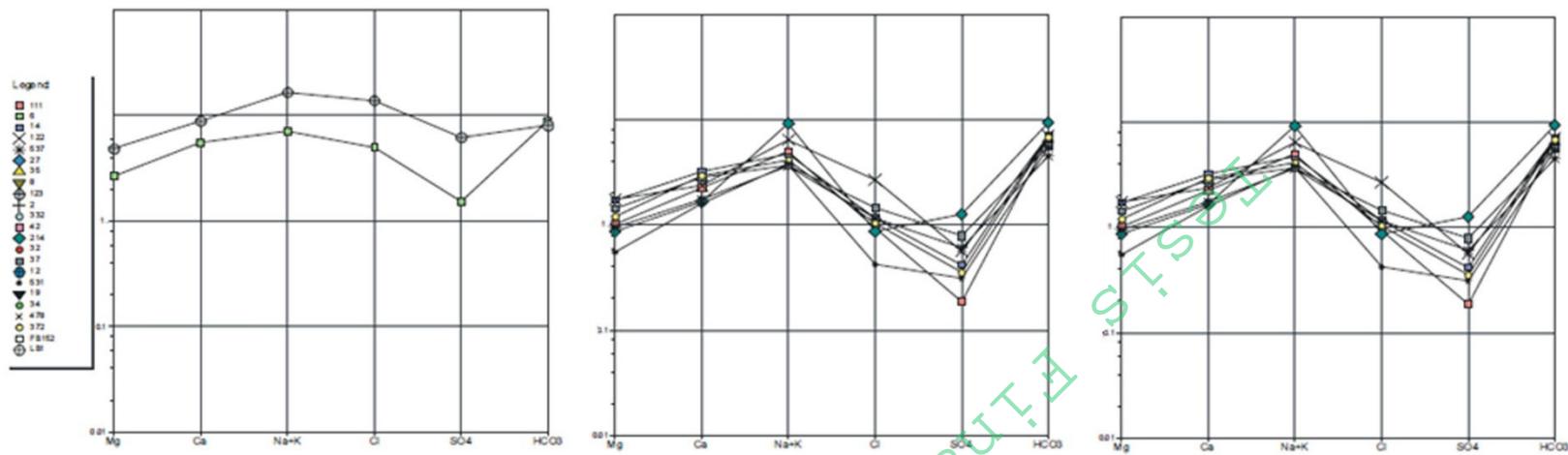
- Subclase 1: correspondiente a los pozos 35, 123 y 6.
- Subclase 2: correspondiente a los pozos 14, 111, 372, 531, 122, 214.
- Subclase 3: correspondiente a los pozos 537, 27, 34, 37.
- Subclase 4: correspondiente a los pozos 32, 19, 12.
- Subclase 5: correspondiente a los pozos 8, 2, 332, 42.

Estos autores realizaron un tratamiento estadístico mediante el test Kolmogorov – Smirnov con el objetivo de establecer si existía una diferenciación estadísticamente significativa entre las subclases definidas. El test Kolmogorov – Smirnov se basa en las discrepancias entre las funciones de distribución acumulativa observadas en dos poblaciones, además puede ser aplicado a poblaciones con cualquier tipo de función de distribución acumulativa y es independiente de cualquier suposición sobre las formas de distribución de población (y puede ser empleado en muestreos de tamaño pequeño) (Cheeney, 1983).

Los resultados del test fueron concluyentes según Postiglione *et al.* (2006) en establecer que existen 2 clases diferentes de agua subterránea que se corresponden con las aguas subterráneas de los acuíferos Raigón (subclases 1 a 4) y Chuy (subclase 5) respectivamente. A su vez, dentro de las aguas del acuífero Raigón estos autores determinaron que hay 2 subtipos de poblaciones estadísticamente diferentes, correspondientes a las subclases 1 y 2, ambas bicarbonatadas sódicas. Las restantes subclases (3 y 4) serían mezcla de las subclases 1 y 2.

Asimismo, en base a la geología y tomando en cuenta información constructiva de los pozos, Postiglione *et al.* (2006) establecieron la correspondencia de los pozos con diferentes niveles de captación del sistema acuífero, señalando que la subclase 1 correspondería al nivel superior de captación, y la subclase 2 al nivel inferior (ver Tabla N° 2 y Figura N°21):

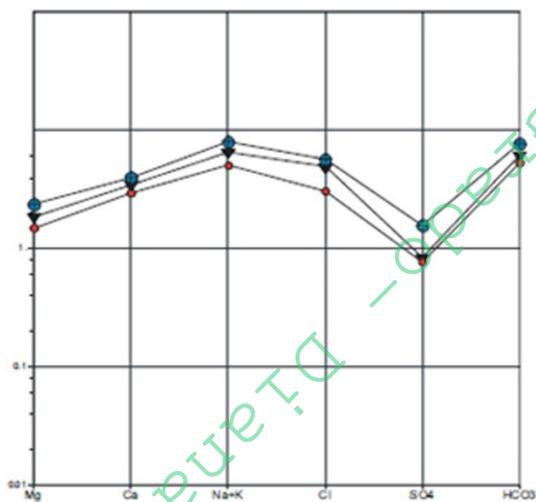
- pozos 123 y 14, captan agua de parte superior del SAR
- pozos 6, 34, 111, 122, 214, 372 y 531, captan agua de base del SAR
- pozos 12, 19, 27, 32, 35, 37, 478 y 537, captan de ambos niveles de aguas del SAR



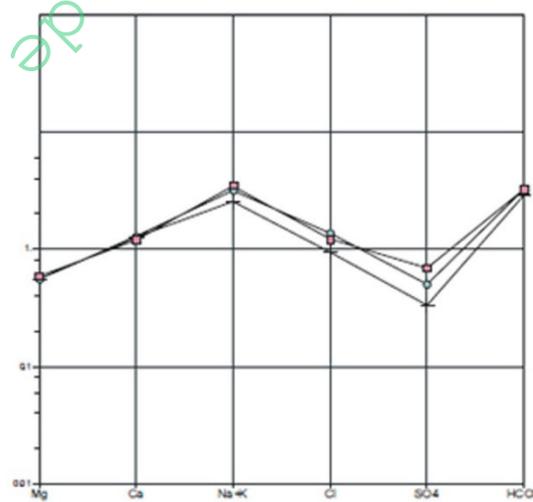
Subclase 1 (Raigón Superior)

Subclase 2 (Raigón Inferior)

Subclase 2 (Raigón Inferior)



Subclase 4 (Raigón Mezcla)



Subclase 5 (Formación Chuy)

Figura N° 20: Subclases de agua subterránea del SAR en base al diagramas de Schoeller-Berkaloff según Postiglioni *et al.* (2006).

Tabla N° 2: Datos químicos expresados en mg/l, correspondientes a las muestras de agua de 22 pozos, realizados en la campaña 12 del proyecto RLA/8/031. Los colores indican diferentes niveles del SAR, interpretados: celeste (Acuífero Chuy), gris oscuro (base del SAR); gris claro (nivel inferior del SAR); rosado oscuro (nivel medio del SAR); verde claro (nivel superior del SAR) y verde oscuro (techo del SAR).

N° POZO	NOMBRE SITIO	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	OBSERVACIONES	PROFUNDIDAD TOTAL	NIVEL ESTÁTICO (m)
LB1	CAGANCHA	7,0	43,0	12,0	77,0	70,1	22,0	116,0	1,3	494,1	TECHO-LIBERTAD-SAR	Brocal	-
123	LIBERTAD	7,1	494,0	78,0	300,0	179,2	59,4	379,9	5,3	494,1	SUPERIOR-RAIGÓN-SAR	34,0	19,6
14	RINCON DEL PINO	7,0	41,0	66,0	20,0	63,8	21,0	105,5	6,1	428,2	SUPERIOR-RAIGÓN-SAR	18,5	12,6
537	CNO DE LA COSTA	7,0	41,0	27,0	29,0	35,2	11,5	80,2	6,0	276,9	MEDIO-RAIGÓN-SAR	S/D	-
478	RODRIGUEZ	7,4	246,0	21,0	600,0	105,0	28,6	500,1	4,0	563,6	MEDIO-RAIGÓN-SAR	S/D	-
35	KIYU	7,5	109,0	49,0	27,0	29,5	10,4	251,9	4,4	581,9	MEDIO-RAIGÓN-SAR	42,0	29,0
37	COLONIA ITALIA	6,9	52,0	42,0	38,0	56,8	17,5	80,7	7,3	342,8	MEDIO-RAIGÓN-SAR	24,0	-
27	VILLA MARIA	7,3	30,0	18,0	29,0	41,2	11,8	129,4	3,0	409,9	MEDIO-RAIGÓN-SAR	42,6	18,6
32	ORILLA DEL PLATA	7,0	108,0	31,0	37,0	58,6	18,0	112,7	6,8	324,5	MEDIO-RAIGÓN-SAR	26,5	5,0
19	ORILLA DEL PLATA	7,2	173,0	15,0	40,0	69,3	22,5	146,5	6,9	372,1	MEDIO-RAIGÓN-SAR	27,0	4,8
12	KIYU	7,2	200,0	34,0	75,0	80,2	28,7	179,4	5,2	468,5	MEDIO-RAIGÓN-SAR	46,0	-
6	LIBERTAD	7,1	177,0	37,0	74,0	112,0	32,8	161,8	5,7	542,9	INFERIOR-RAIGON-SAR	30,9	10,7
531	RINCON DE LA TORRE	7,1	15,0	10,0	15,0	31,8	6,7	80,2	11,4	333,1	INFERIOR-RAIGON-SAR	S/D	11,4
372	RODRIGUEZ	7,4	37,0	13,0	17,0	59,1	14,7	91,2	6,9	417,2	INFERIOR-RAIGON-SAR	34,5	13,7
34	RINCON BUSHENTAL	7,1	38,0	21,0	31,0	39,6	11,8	105,0	4,5	346,5	INFERIOR-RAIGON-SAR	41,0	4,0
214	PAVON	7,4	31,0	37,0	61,0	33,4	10,5	209,5	4,7	568,5	INFERIOR-RAIGON-SAR	23,3	17,3
122	COLONIA WILSON	7,2	95,0	32,0	27,0	47,2	21,1	143,2	7,3	425,8	INFERIOR-RAIGON-SAR	30,0	-
111	COL. VICENTE PEREZ	7,3	33,0	13,0	9,0	45,1	12,5	112,2	5,9	409,9	INFERIOR-RAIGON-SAR	40,4	17,0
152	SANTA LUCIA	6,9	79,0	34,0	132,0	68,3	30,8	284,4	5,5	794,2	BASE-FRAY-BENTOS-SAR	S/D	-
2	RINCON DE LA BOLSA	6,9	33,0	15,0	16,0	25,3	6,7	54,5	6,9	174,5	CHUY-SAR	27,0	9,8
332	RINCON DE LA BOLSA	6,8	48,0	20,0	24,0	25,6	6,8	68,8	6,5	195,2	CHUY-SAR	27,0	9,5
42	RINCON DE LA BOLSA	7,0	43,0	39,0	33,0	24,0	7,1	74,5	7,4	195,2	CHUY-SAR	32,0	12,0

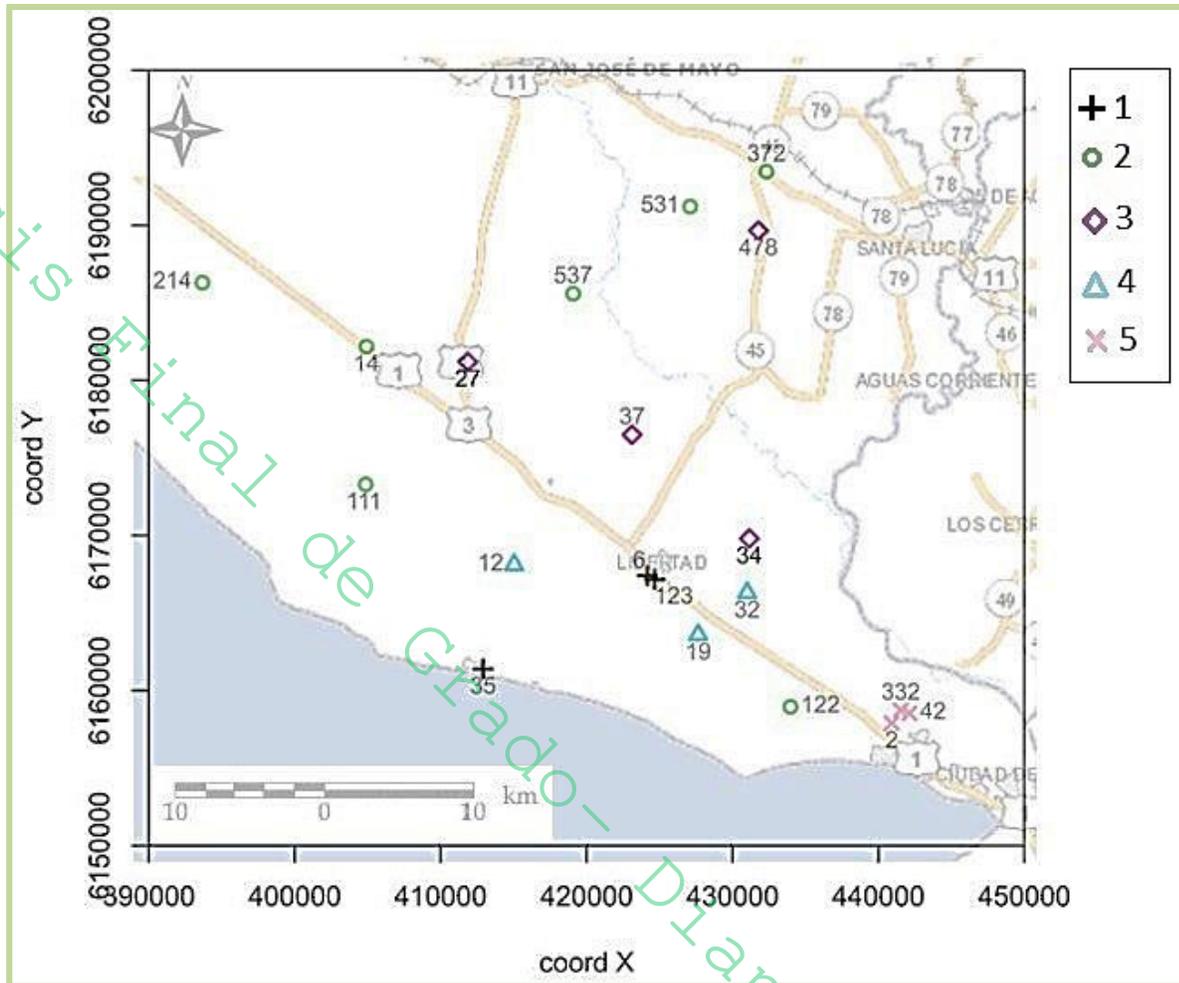


Figura N° 21: Distribución de las subclases de aguas subterráneas indicadas por Postiglione *et al.*, (2006).

4.2.4. Caracterización de las aguas del piso y techo del SAR

Postiglione *et al.* (2006) presentaron el análisis químico de las dos muestras correspondientes al techo y base del sistema acuífero en estudio. El agua del pozo LB1 (correspondiente a Formación Libertad, techo del SAR) se clasificó como bicarbonatada sódico-cálcico y esos autores lo atribuyeron al alto contenido en carbonatos en esa formación; el pozo 152 (correspondiente a Formación Fray Bentos, base del SAR) se clasificó como bicarbonatada cálcica, explicando esta tipología por el contenido de carbonato de calcio como cemento en esa formación.

En el Proyecto RLA/8/031 no se entendió oportuno comparar la evolución del quimismo de las aguas del SAR desde su techo hasta la base debido a la disposición de solo un dato de la base y el techo del sistema acuífero, lo que llevaría a resultados no representativos.

4.2.5. Esquema conceptual

Postiglione *et al.* (2006) reconocieron un ablandamiento de agua hacia la base del acuífero mediante la comparación de la composición química entre los niveles de la Formación Raigón, inferido este por el pasaje de agua desde el nivel superior al nivel inferior mediante un acuitardo que los separa, cuya composición es montmorillonítica sódica (Figura N° 22). Esta arcilla generaría un intercambio de calcio del nivel superior y liberación de sodio del acuitardo, aportando hacia el nivel inferior agua enriquecida en sodio.

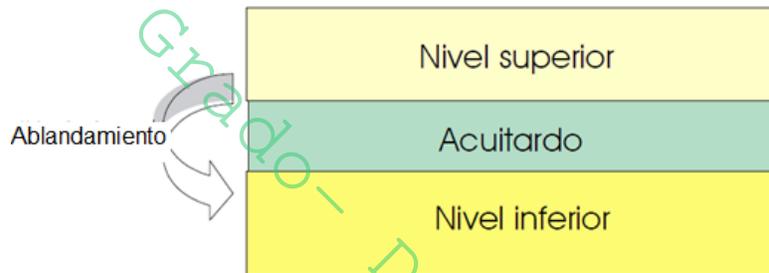


Figura N° 22: Esquema conceptual donde se indica el ablandamiento del agua del SAR desde el nivel superior al inferior (tomado de Postiglioni *et al.*, 2006).

4.3. Tratamiento estadístico de los datos

Postiglione *et al.* (2006) efectuaron el estudio estadístico mediante la utilización de diagramas de caja ("boxplot") y de dispersión ("scatter plots") de todos los parámetros contra conductividad. Estos autores se basaron para la agrupación de las muestras en las 5 subclases de aguas descritas anteriormente (ver 4.2.3), y arribaron a lo siguiente:

1 - La Conductividad de la subclase 1 es sistemáticamente mayor que en el resto de las muestras. Los contenidos de aniones y cationes son también más elevados exceptuando el potasio, que aparece con menor contenido en la subclase 1 que en cualquiera de las demás (Figura N° 23A).

2 - El agua de la Formación Chuy es diferente a la de Formación Raigón, con excepción del calcio. El agua de Formación Chuy se separa en dos grupos distintos, uno se comporta de manera similar a la

subclase 2 de Raigón (ubicado en Playa Pascual) y el otro grupo muestran menor conductividad además de tenores de calcio más reducidos (ubicados en zona de Rincón de la Bolsa) (Figura N° 23B).

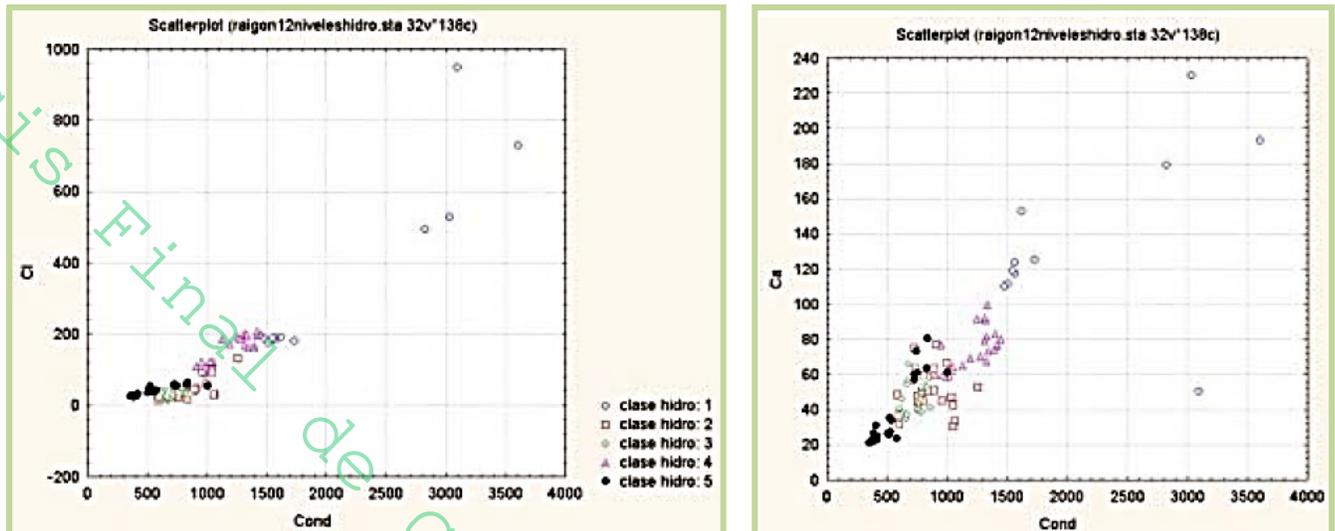


Figura N° 23: Diagrama de dispersión A) conductividad vs. cloruros; B) conductividad vs. Calcio. Las subclases son las mismas para A y B. (Tomados de Postiglioni *et al.*, 2006).

3 - Los diagramas de caja aportan que la mediana del contenido de potasio en el agua subterránea del acuífero Chuy es mayor que en la de Raigón, en tanto que los extremos de las subclases 2 y 4 de Raigón muestran mayor separación, con una dispersión notoriamente reducida en la subclase 1 (Figura N° 24).

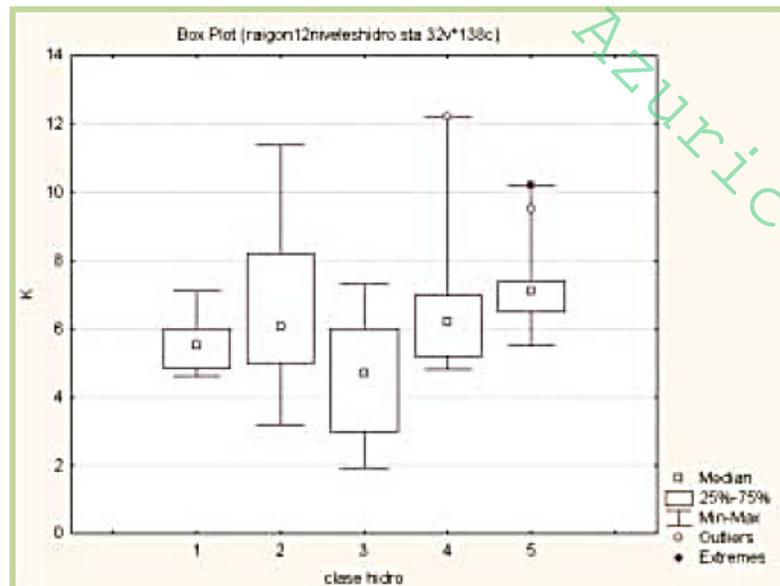


Figura N° 24: Diagrama de caja de potasio en subclases de agua (tomado de Postiglioni *et al.*, 2006).

4.4. Información de piezometría

Considerando las líneas de flujo a partir de la piezometría de Postiglione *et al.* (2006) y la distribución de los pozos de la base de datos del proyecto RLA/8/031, se establece que los pozos en donde se puede interpretar una evolución son los siguientes: 123, 34, 32, 332, 42, 2, 122, 27, 19, 6, 12, 37 y 35 en Zona Sur; 372 y 531 en Zona Norte. En la Figura N° 25 se presentan las líneas de flujo que conectarían los pozos. Estos pozos se tomarán en cuenta para el Capítulo 5 de interpretación de los datos.

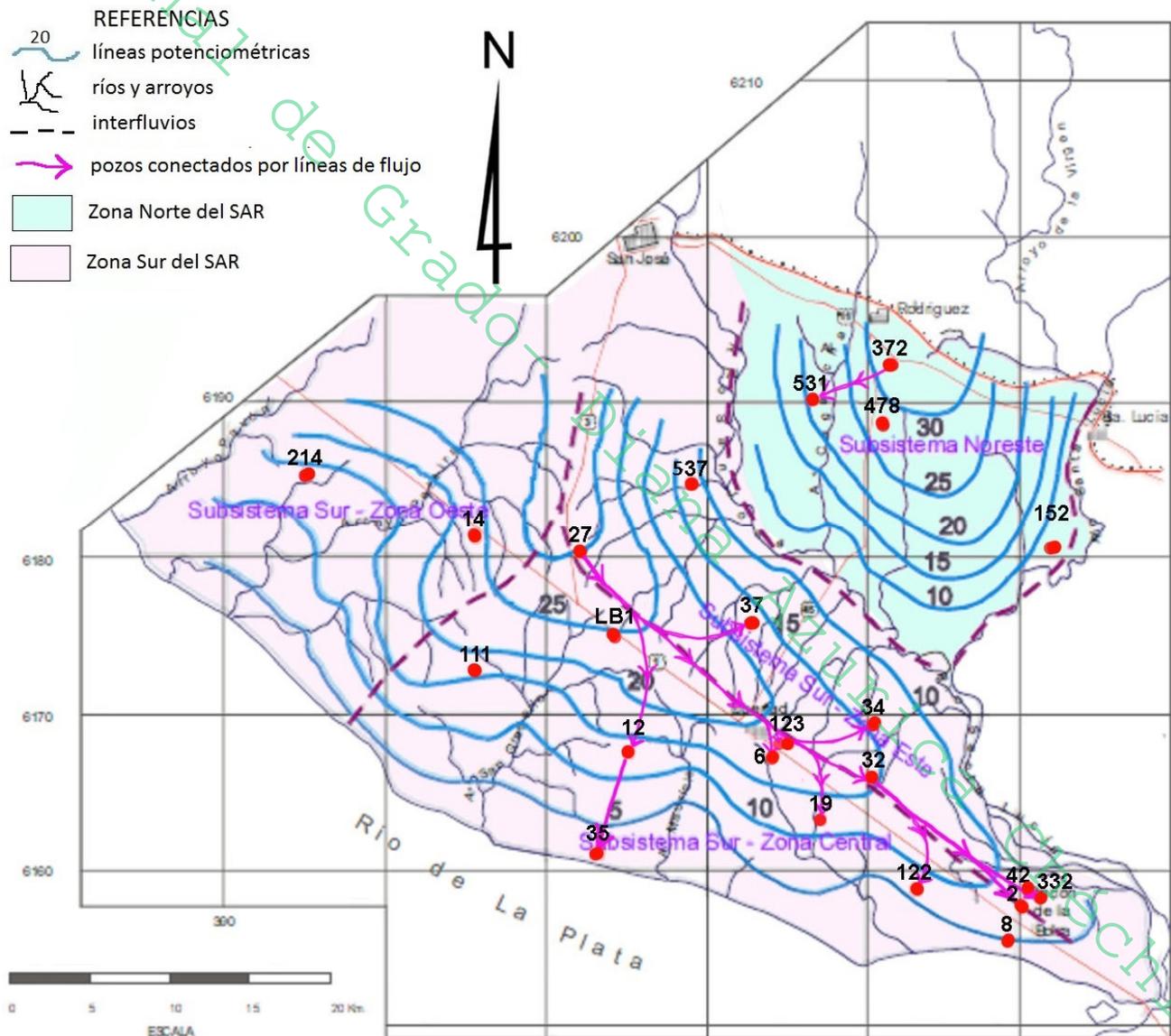


Figura N° 25: Representación gráfica de líneas de flujo subterráneo del SAR que conectan alguno de los pozos empleados para el muestreo hidroquímico (modificado de Postiglione *et al.*, 2006).

5. Resultados y discusión

5.1. Análisis de los datos composicionales

Como ya fuera señalado previamente, se trabajó en base a los datos hidrogeoquímicos obtenidos en el proyecto RLA/8/031 presentados en la Tabla N° 2. Esta base de datos contiene 8 iones (expresados en mg/l), los cationes Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} y K^+ y los aniones, SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- y HCO_3^- . Éste último se calculó a partir de la alcalinidad, empleando la relación $\text{HCO}_3^- = 1,22 \text{ TAC}$ cuando el pH es menor a 8,3 (Custodio y Llamas, 1983). La Tabla N° 2, posee las siguientes características:

1. Cada fila corresponde a una sola muestra de agua, a una única unidad experimental u observacional.
2. Cada columna corresponde a un solo componente químico o parte de cada composición.
3. Cada entrada es positiva.
4. No se tienen datos nulos (ceros).

Una vez chequeado lo anterior se realizó la estadística descriptiva composicional del conjunto de datos. Para ello se trabajó a través de la media geométrica (Tabla N°3A), de la varianza y estimación de los datos (Tabla N°3B) que fueron obtenidos con el software CoDaPack. De acuerdo con Aitchison (1986, 2003), la interpretación y trabajo con relaciones logarítmicas posee pasos simples como:

- a) Formular el problema de composición en términos de los componentes de la composición.
- b) Traducir esta formulación en términos del vector de relación de logaritmos de la composición.
- c) Transformar los datos de composición en vectores de relaciones logarítmicas.
- d) Analizar los datos de las relaciones logarítmicas mediante un método estadístico multivariado apropiado.
- e) Traducir nuevamente en términos de las composiciones las inferencias obtenidas.

Además, Buccianti y Pawlowsky-Glahn (2005) explican que los valores de $E = \ln(x_j / x_i) \approx 0$ junto con una pequeña varianza, indican que las partes i y j son aproximadamente iguales (siendo j e i , columna y fila respectivamente). Valores mayores que cero indican que la parte j es mayor que la parte i , mientras que los valores inferiores a cero indican que la parte j es menor que la parte i . Como

expresan Buccianti y Pawlowsky-Glahn (2005) la investigación de los valores de estas relaciones, junto con los valores en la matriz de variación, ayuda a limitar las hipótesis geoquímicas y revelar las especies químicas que siguen leyes estequiométricas simples, relacionadas con los procesos geoquímicos. Si dos elementos tienen el mismo origen, su valor $E = \ln(x_j / x_i)$ calcula la relación estequiométrica, mientras que la covarianza centrada refleja su comportamiento geoquímico similar. Si no tienen un origen común, se debe considerar las perturbaciones resultantes de los distintos mecanismos de suma o resta, o sea, de otros procesos que estén interviniendo sobre ese ion, como ser precipitación/disolución de varios minerales, reacciones de intercambio iónico, o de óxido-reducción. Por lo que a partir de estos parámetros se calcularon algunas relaciones iónicas con la intención de establecer posibles relaciones estequiométricas simples entre los iones y realizar inferencias acerca de la química de las aguas subterráneas del SAR y los posibles procesos geoquímicos que puedan estar ocurriendo.

5.1.1. Interpretación de los valores de la media geométrica y de la matriz de estimación y varianza – Relaciones químicas

En la Tabla N° 3B, se presentan los valores de los parámetros Estimación y Varianza para los 8 iones. A partir de los valores de la estimación ($\hat{E} = \ln(x_j / x_i)$ estimación media) se calcularon los valores medios de las siguientes relaciones Mg^{2+} / Ca^{2+} , K^+ / Na^+ , Cl^- / HCO_3^- , SO_4^{2-} / Cl^- , Na^+ / Cl^- , Ca^{2+} / HCO_3^- , Ca^{2+} / SO_4^{2-} , y Ca^{2+} / Na^+ .

Tabla N° 3: A) Medias geométricas y B) Matriz de variación para datos composicionales, generadas con programa CoDaPack.

Center		Variance ln(Xi/Xj)								
		Cl -	NO3 -	SO4 - -	HCO3 -	Ca ++	Mg ++	Na +	K +	clr variances
Cl -	0.0906									
NO3 -	0.0356		0.5515	0.4553	0.5955	0.3219	0.2702	0.3470	0.9324	0.2355
SO4 - -	0.0569		-0.9350	0.8408	0.3354	0.3987	0.3651	0.3703	0.4309	0.2129
HCO3 -	0.5357		-0.4659	0.4691	0.6889	0.4944	0.4689	0.3691	1.9845	0.3890
Ca ++	0.0704		1.7769	2.7119	2.2428	0.1697	0.1830	0.1141	0.4246	0.1152
Mg ++	0.0217		-0.2528	0.6823	0.2132	-2.0296	0.0279	0.2052	0.5307	0.0698
Na +	0.1817		-1.4300	-0.4949	-0.9640	-3.2068	-1.1772	0.1961	0.6247	0.0683
K +	0.0075		0.6956	1.6307	1.1616	-1.0812	0.9484	2.1256	0.6226	0.0793
			-2.4899	-1.5549	-2.0240	-4.2668	-2.2371	-1.0599	-3.1856	0.4201
		Mean ln(Xi/Xj)								1.5899 Total Variance

A)

B)

Relación Mg^{2+}/Ca^{2+} : a partir del valor $\hat{E}[\ln(Mg^{2+}/Ca^{2+})] = -1,18$, aplicando exponencial se obtiene que $\hat{E}(Mg^{2+}/Ca^{2+}) = 0,31$. Los valores calculados a través de la media geométrica para cada muestra oscila entre 0,26 y 0,45 (ver Tabla N° 5). Estos valores se encuentran dentro de la composición promedio para las aguas continentales con influencia de materiales graníticos (Custodio y Llamas, 1983), y las variaciones en la relación se asume que ocurren por procesos de intercambio iónico. Al analizar los valores obtenidos de la relación (Tabla N° 9) se observa que podría ocurrir ablandamiento del agua en el sentido del flujo desde el pozo 27 al 34; del 27 al 6, de 27 al 35, de 27 al 19, de 27 al 42, de 27 al 37 (Tabla N° 6 y Figura N° 26) ya que se registra un aumento de la misma.

Relación K^+/Na^+ : a partir del valor $\hat{E}[\ln(K^+/Na^+)] = -3,19$, aplicando exponencial se obtiene que $\hat{E}(K^+/Na^+) = 0,04$. Los valores calculados a través de la media geométrica para cada muestra oscila entre 0,01 y 0,13 (Tabla N° 5). Estos valores se corresponden con el de las aguas dulces (Custodio y Llamas, 1983). En este caso se asume que la variación de la relación está vinculada al comportamiento geoquímico diferente que tienen estos iones (K^+ es menos móvil que el Na^+) ya que se asume provendrían ambos de la disolución de feldespatos. En general, todos los valores de esta relación para la Zona Sur (ver Tabla N° 9) disminuyen en el sentido del flujo, desde el pozo 27 al 34, al 6, al 35, al 42, al 37, al 19, y al 122 (Figura N° 26 y Tabla N° 6). Si se considera la Zona Norte del SAR, se observa un aumento de la relación del pozo 372 al 531 (Tabla N° 6).

Relación Cl^-/HCO_3^- : a partir del valor $\hat{E}[\ln(Cl^-/HCO_3^-)] = -1,78$, aplicando exponencial se obtiene que $\hat{E}(Cl^-/HCO_3^-) = 0,17$. Los valores calculados a través de la media geométrica para cada muestra oscila entre 0,05 y 0,46 (Tabla N° 5). Estos valores se corresponden con los de las aguas continentales y no muestran influencia de agua marina. Además, de acuerdo con Custodio y Llamas (1983) el aumento de la relación en el sentido del flujo indica una mayor salinización de las aguas subterráneas. A partir del análisis de los valores presentados en la Tabla N° 6 y Figura N° 26, se observa en la Zona Sur del SAR una disminución de la relación en el sentido del flujo del agua subterránea si se toman en cuenta pozos desde el pozo 27 al 34, al 32, al 35, al 19, al 2, y al 42. Por otra parte, se dan aumentos desde el pozo 27 al 12, al 6, al 37, al 332, al 122, y al 123. En la Zona Norte del SAR, se observa una disminución de esta relación desde el pozo 372 a 531.

122. Sin embargo, se observa disminución desde el pozo 32 al 122, del pozo 27 al 12, y del pozo 27 al 37.

Relación $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$: a partir del valor $\hat{E}[\text{Ln}(\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-})] = 0,21$, aplicando exponencial se obtiene que $\hat{E}(\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}) = 1,23$. Los valores calculados a través de la media geométrica para cada muestra oscila entre 0,18 y 5,01 (Tabla N° 5). Debido a que el valor es próximo a la relación estequiométrica 1:1 y posee una elevada covarianza centrada (Tabla N° 4), se puede plantear la hipótesis de que estos iones provengan de una misma fuente correspondiente a yeso. Esta relación 1:1 se observa en los pozos 123, 42, 372, y 6. A partir del análisis de los valores presentados en la Tabla N° 6 y de la Figura N° 26, se observa un aumento de la relación, siguiendo las líneas de flujo para la Zona Sur del SAR y tomando en cuenta los pozos extremos, desde el pozo 27 al 37. Mientras que ocurre una disminución desde el pozo 27 al 34, al 6, al 19, al 42, al 35, y al 122. En la Zona Norte del SAR, también se observa un aumento de la relación desde el pozo 372 al 531.

Relación Na^+/Cl^- : a partir del valor $\hat{E}[\text{Ln}(\text{Na}^+/\text{Cl}^-)] = 0,70$, aplicando exponencial se obtiene que $\hat{E}(\text{Na}^+/\text{Cl}^-) = 2,01$, alejándose de la relación estequiométrica 1:1 de la halita. Los valores calculados a través de la media geométrica para cada muestra oscila entre 0,85 y 6,76 (Tabla N° 5). Posiblemente este valor este influenciado por la disolución de silicatos ricos en sodio. A partir del análisis de los valores de la relación mostrados en la Tabla N° 6 y de la Figura N° 26, se observa un aumento de la relación en el sentido del flujo desde el pozo 27 al 19, al 35, al 122, y al 42; y se observa disminución desde el pozo 27 al 37, al 34, y al 6. Considerando la Zona Norte del SAR, se observa un aumento de la relación desde el pozo 372 al 531.

Relación $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$: a partir del valor $\hat{E}[\text{Ln}(\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-)] = -2,03$, aplicando exponencial se obtiene que $\hat{E}(\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-) = 0,13$, lejos de la relación estequiométrica 1:1 de la calcita, por lo que se deduce que el aporte de estos iones no se debería únicamente a disolución de ese mineral. Los valores calculados a través de la media geométrica para cada muestra oscila entre 0,05 y 0,19 (Tabla N° 5). A partir del análisis de los valores de la relación mostrados en la Tabla N° 6 y de la Figura N° 26, se observa tanto aumento como descenso de la relación en el sentido del flujo para la Zona Sur. Considerando la Zona Norte del SAR, se observa un aumento de la relación desde el pozo 372 al 531.

Relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$: a partir del valor $\hat{E}[\text{Ln}(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)] = -0,95$, aplicando exponencial se obtiene que $\hat{E}(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+) = 0,38$, valor próximo a la relación estequiométrica de intercambio iónico (1:2). Los valores calculados a través de la media geométrica para cada muestra oscila entre 0,12 y 0,70 (Tabla N° 5). Posiblemente este valor este influenciado por la disolución de silicatos ricos en sodio. A partir del análisis de los valores de la relación mostrados en la Tabla N° 6 y de la Figura N° 26, se observa un aumento de la relación en el sentido del flujo desde el pozo 27 al 37, al 34, al 42, al 332, y al 122; y se observa disminución desde el pozo 27 al 122, al 19, al 2, al 6, al 35, al 123, y al 32. Considerando la Zona Norte del SAR, se observa un aumento de la relación desde el pozo 372 al 531.

Por otro lado, en la matriz de varianzas ($\text{Var}[\text{Ln}(\frac{x_i}{x_j})]$) (ver Tabla N°3B) se observa que la mayoría de los valores elevados se dan con el ion K^+ como numerador (K^+/Cl^- ; $\text{K}^+/\text{SO}_4^{2-}$; $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$; $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$; y K^+/Na^+). Esto indica que el ion K^+ posee un comportamiento complejo en las aguas subterráneas del SAR, en donde varios procesos serían los responsables de su concentración (por ejemplo, disolución de feldspatos junto con Na, disolución de otros minerales contenedores de K, intercambio iónico con arcillas). Asimismo se observa que los valores con mayor variabilidad en la matriz de varianzas (Tabla N° 3B) son SO_4^{2-} , K^+ , Cl^- , y NO_3^- , pudiendo ser considerados una subcomposición.

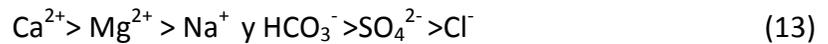
Tabla N° 4: Tabla de matriz de covarianza, usando las relaciones logarítmicas y medias geométricas del conjunto de datos, cuyas unidades están en mg/l.

		Matriz de covarianza							
	$\text{Ln}(\text{Cl}^-/\text{g})$	$\text{Ln}(\text{NO}_3^-/\text{g})$	$\text{Ln}(\text{SO}_4^{2-}/\text{g})$	$\text{Ln}(\text{Ca}^{2+}/\text{g})$	$\text{Ln}(\text{Mg}^{2+}/\text{g})$	$\text{Ln}(\text{Na}^+/\text{g})$	$\text{Ln}(\text{K}^+/\text{g})$	$\text{Ln}(\text{HCO}_3^-/\text{g})$	
$\text{Ln}(\text{Cl}^-/\text{g})$	0,71								
$\text{Ln}(\text{NO}_3^-/\text{g})$	0,23	0,31							
$\text{Ln}(\text{SO}_4^{2-}/\text{g})$	0,59	0,19	0,92						
$\text{Ln}(\text{Ca}^{2+}/\text{g})$	0,32	0,09	0,35	0,26					
$\text{Ln}(\text{Mg}^{2+}/\text{g})$	0,39	0,14	0,39	0,29	0,33				
$\text{Ln}(\text{Na}^+/\text{g})$	0,34	0,12	0,43	0,19	0,22	0,31			
$\text{Ln}(\text{K}^+/\text{g})$	-0,03	0,02	-0,15	-0,05	-0,06	-0,07	0,17		
$\text{Ln}(\text{HCO}_3^-/\text{g})$	0,12	0,05	0,19	0,12	0,14	0,17	-0,06	0,14	

covarianza relación i/j-fila/columna (no afecta el orden en el resultado final)

5.1.2. Abundancia de los iones a partir de la media geométrica

Los autores Chevotareb (1955), Domenico (1972), Freezy y Cherry (1979) y Custodio y Llamas (1983), estudiaron la evolución de la química de aguas subterráneas. Según Custodio y Llamas (1983) la composición promedio general de las aguas subterráneas de circulación regional posee un orden de abundancia de sus iones, representado en la siguiente expresión:



Según Buccianti y Pawlosky-Glahn (2005), la composición promedio general de las aguas no concuerda exactamente con la planteada en (13) por Custodio y Llamas (1983). Estos autores indican que el orden de abundancia de iones en peso, en aguas subterráneas de composición promedio es: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ \text{ y } \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Si se compara con (13), cambia el orden de cationes quedando el Na^+ con mayor abundancia que el Mg^{2+} .

El análisis de las muestras del SAR, empleando la media geométrica, presentan el siguiente orden de abundancia de los iones:



5.2. Índice de atipicidad de la composición del agua

Con la intención de comprobar la existencia de aguas subterráneas anómalas dentro del conjunto de muestras del SAR se aplicó un test de atipicidad. Debido a que este test requiere la transformación ALR de los datos, en la Tabla N° 7 se presentan las pruebas de validación de la normalidad logística aditiva para las muestras del SAR, donde se prueba de forma fácil la suposición de la distribución normal logística de cualquier conjunto de datos, sometiendo a las composiciones de relaciones logarítmicas a pruebas de normalidad multivariante. Aitchison (1986) toma como base a Andrews *et al.*, (1973) y las recomendaciones de Stephens (1974) para el uso de pruebas de función de distribución empírica, específicamente las pruebas de Anderson-Darling, Cramer-von Mises y Watson.

Tabla N° 5: Tabla con las principales relaciones químicas de iones, obtenidos a partir de la concentración de los iones, tomando en cuenta los pozos con conexión de líneas de flujo según la figura N° 25.

N° POZO	Relaciones tomando las medias geométricas (mg/l)								OBSERVACIONES
	Mg ²⁺ /Ca ²⁺	K ⁺ /Na ⁺	Cl ⁻ /HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	Ca ²⁺ /SO ₄ ²⁻	Na ⁺ /Cl ⁻	Ca ²⁺ /HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺ /Na ⁺	
Zona Norte del SAR									
531	0,30	0,04	0,11	0,82	1,28	2,76	0,11	0,38	INF-SAR
372	0,35	0,02	0,19	0,25	1,09	2,31	0,05	0,12	INF-SAR
Zona Sur del SAR									
123	0,36	0,03	0,43	0,38	1,07	0,90	0,17	0,45	SUP-SAR
35	0,45	0,02	0,10	1,67	0,52	3,60	0,09	0,24	MED-SAR
37	0,32	0,05	0,46	0,23	1,73	0,85	0,19	0,47	MED-SAR
27	0,26	0,13	0,19	0,48	1,58	1,65	0,15	0,46	MED-SAR
32	0,31	0,02	0,05	1,97	0,55	6,76	0,06	0,16	MED-SAR
19	0,29	0,02	0,07	0,97	1,42	4,31	0,10	0,32	MED-SAR
12	0,31	0,06	0,33	0,34	1,58	1,04	0,18	0,52	MED-SAR
6	0,27	0,09	0,25	0,50	1,07	1,43	0,13	0,37	INF-SAR
34	0,31	0,09	0,15	0,73	1,49	1,55	0,17	0,70	INF-SAR
122	0,30	0,10	0,22	0,77	0,73	1,73	0,12	0,32	INF-SAR

Tabla N° 6: Tabla de relaciones iónicas, se indica si disminuyen (D) o aumentan (A) en los pozos siguiendo las líneas de flujo, en la zona Sur.

Pozos del SAR vinculados mediante líneas de flujo subterráneo.	Aumento (A) o Disminución (D) de las relaciones iónicas del SAR								Comentarios
	Mg ²⁺ /Ca ²⁺	K ⁺ /Na ⁺	Cl ⁻ /HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	Ca ²⁺ /SO ₄ ²⁻	Na ⁺ /Cl ⁻	Ca ²⁺ /HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺ /Na ⁺	
Zona Norte del SAR									
desde el pozo 372 al 531	D	A	D	A	A	A	A	A	
Zona Sur del SAR									
CONSIDERANDO POZOS EXTREMOS									
desde el pozo 27 al 37	A	D	A	D	A	D	A	A	SE CONSIDERAN POZOS ANÓMALOS 123 Y 35
desde el pozo 27 al 34	A	D	D	A	D	D	A	A	
desde el pozo 27 al 42	A	D	D	A	D	A	D	A	
desde el pozo 27 al 332	A	D	A	D	D	D	A	A	
desde el pozo 27 al 122	A	D	A	A	D	A	D	D	
desde el pozo 27 al 19	A	D	D	A	D	A	D	D	
desde el pozo 27 al 2	A	D	D	A	D	A	D	D	
desde el pozo 27 al 6	A	D	A	A	D	D	D	D	
desde el pozo 27 al 35	A	D	D	A	D	A	D	D	
CONSIDERANDO POZOS INTERMEDIOS									
desde el pozo 32 al 122	D	A	A	D	A	D	A	A	
desde el pozo 32 al 332	D	A	A	D	A	D	A	A	
desde el pozo 32 al 42	A	D	A	D	A	D	A	A	
desde el pozo 32 al 2	A	A	A	D	A	D	A	A	
desde el pozo 27 al 123	A	D	A	D	D	D	A	D	
desde el pozo 27 al 32	A	D	D	A	D	A	D	D	
desde el pozo 27 al 12	A	D	A	D	D	D	A	A	

CoDaPack incluye todas las distribuciones marginales univariadas (con un total de pruebas $(D-1)$, D representa cada parte ver capítulo 2.2); todas las distribuciones angulares bivariadas (con un total de $D(D-1)/2$ pruebas); y una distribución de radio $(D-1)$ -dimensional. Además para cada tipo de prueba se calcula las estadísticas de Anderson-Darling, Cramer-von Misses y Watson, y se da su nivel de significación (Thio-Henestrosa y Comas, 2011).

Se aplicó la herramienta de CoDaPack "*Atypicality index in a composition*" (Índice de atipicidad en una composición) con la cual se obtienen las observaciones atípicas y sus índices bajo la suposición de Distribución Logística Aditiva Normal de las partes seleccionadas, tomando como índice estándar 0,95. Los resultados que arrojó fue que las muestras correspondientes a los pozos 123, 35, 478 y LB1 poseen valores atípicos dentro de la composición. La distribución espacial de estas muestras, se puede visualizar en la Figura N° 27.

El pozo 35 está muy cerca de la costa, el 123 sobre la Ruta 1 y el pozo 478 en el sector noreste de la zona de estudio. La muestra del pozo LB1 corresponde a agua subterránea tomada de Formación Libertad, techo del SAR.

Tabla N° 7: Pruebas de validación de la normalidad logística de la base de datos.

Normality Tests:

	Anderson-Darling		Cramer-von Mises		Watson	
	A ² *	p	W ² *	p	U ² *	p
Marginals						
alr (CL, K)	0.5803	[0.15, 0.10]	0.0922	[0.15, 0.10]	0.0903	[0.15, 0.10]
alr (NO3, K)	0.5123	>0.15	0.0858	>0.15	0.0793	>0.15
alr (SO4, K)	0.6788	[0.10, 0.05]	0.1046	[0.10, 0.05]	0.0895	[0.15, 0.10]
alr (HCO3, K)	0.2979	>0.15	0.0278	>0.15	0.0269	>0.15
alr (CA, K)	0.3728	>0.15	0.0583	>0.15	0.0534	>0.15
alr (MG, K)	0.3659	>0.15	0.0594	>0.15	0.0590	>0.15
alr (NA, K)	0.3107	>0.15	0.0472	>0.15	0.0438	>0.15
Bivariate angle						
alr (CL, K) alr (NO3, K)	0.2338	>0.15	0.0608	>0.15	0.0689	>0.15
alr (CL, K) alr (SO4, K)	1.0142	>0.15	0.1215	>0.15	0.0095	>0.15
alr (CL, K) alr (HCO3, K)	0.1931	>0.15	0.0298	>0.15	0.0431	>0.15
alr (CL, K) alr (CA, K)	0.2617	>0.15	0.0230	>0.15	0.0208	>0.15
alr (CL, K) alr (MG, K)	0.4504	>0.15	0.0619	>0.15	0.0731	>0.15
alr (CL, K) alr (NA, K)	0.4044	>0.15	0.0346	>0.15	0.0035	>0.15
alr (NO3, K) alr (SO4, K)	0.9439	>0.15	0.0998	>0.15	0.0136	>0.15
alr (NO3, K) alr (HCO3, K)	0.2855	>0.15	0.0269	>0.15	0.0394	>0.15
alr (NO3, K) alr (CA, K)	0.6850	>0.15	0.0614	>0.15	0.0052	>0.15
alr (NO3, K) alr (MG, K)	0.6952	>0.15	0.0533	>0.15	-0.0103	>0.15
alr (NO3, K) alr (NA, K)	0.4184	>0.15	0.0362	>0.15	0.0303	>0.15
alr (SO4, K) alr (HCO3, K)	0.4767	>0.15	0.0854	>0.15	0.0953	>0.15
alr (SO4, K) alr (CA, K)	0.5405	>0.15	0.0721	>0.15	0.0425	>0.15
alr (SO4, K) alr (MG, K)	0.6654	>0.15	0.0915	>0.15	0.0659	>0.15
alr (SO4, K) alr (NA, K)	0.4331	>0.15	0.0492	>0.15	0.0551	>0.15
alr (HCO3, K) alr (CA, K)	0.6517	>0.15	0.0599	>0.15	0.0043	>0.15
alr (HCO3, K) alr (MG, K)	0.6242	>0.15	0.0485	>0.15	-0.0036	>0.15
alr (HCO3, K) alr (NA, K)	0.3629	>0.15	0.0259	>0.15	0.0092	>0.15
alr (CA, K) alr (MG, K)	0.4041	>0.15	0.0403	>0.15	0.0211	>0.15
alr (CA, K) alr (NA, K)	0.5258	>0.15	0.0572	>0.15	0.0228	>0.15
alr (MG, K) alr (NA, K)	0.5999	>0.15	0.0563	>0.15	0.0055	>0.15
Radius						
	1.0633	>0.15	0.0953	>0.15	0.0883	>0.15

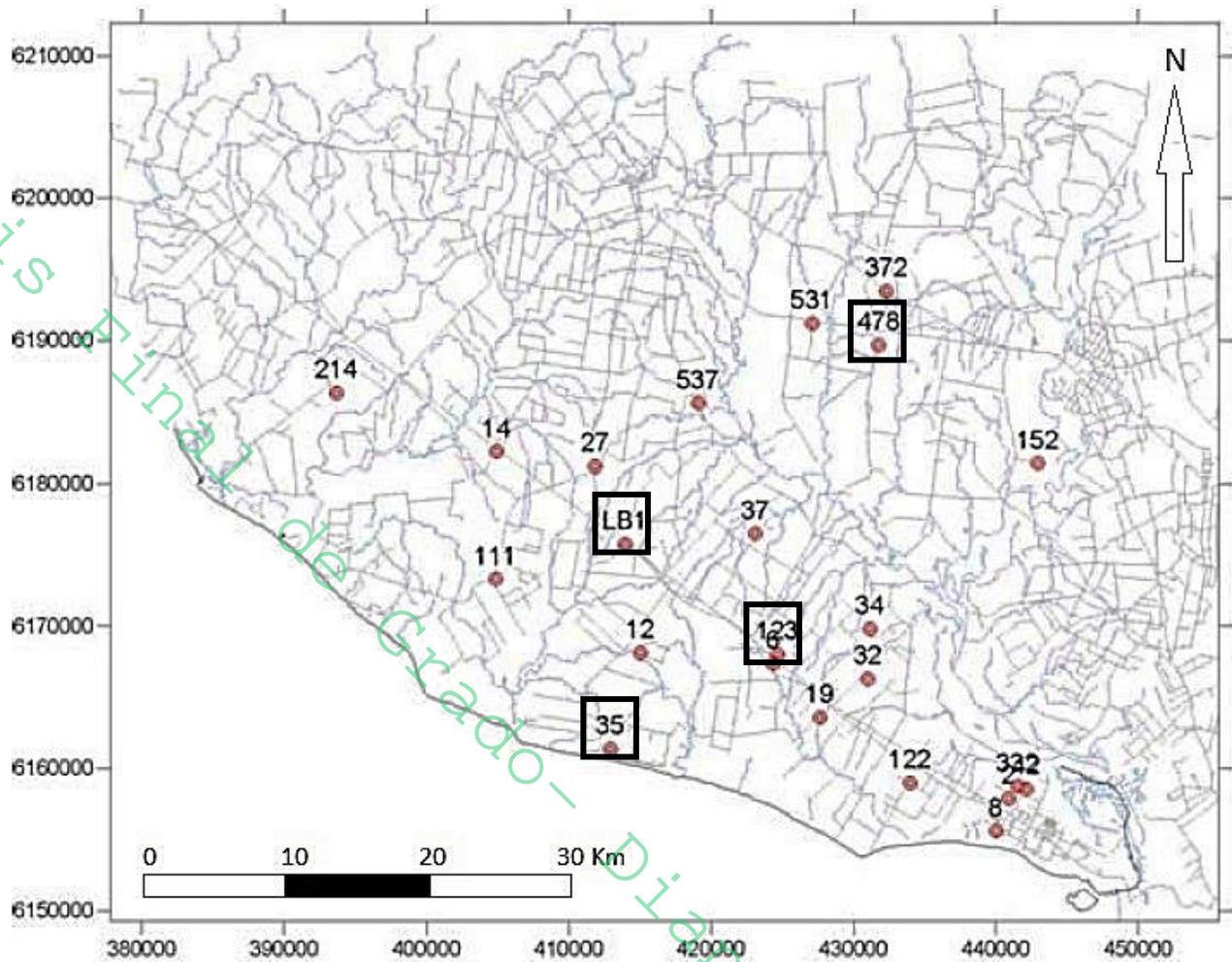


Figura N° 27: Puntos de muestreo de la base de datos, los puntos recuadrados en negro son aquellos donde se detectaron valores atípicos en la distribución normal logística (modificado de Postiglione *et al.*, 2006).

5.3. Análisis de componentes principales de datos sin transformar

Debido a que el análisis estadístico por componentes principales será efectuado sobre los datos CLR transformados (apartado 5.3.3), se entendió necesario efectuarlo en este trabajo ya que en el Proyecto RLA/8/031 no fue realizado. Una vez obtenidos los componentes principales de los datos crudos (ver Tabla N° 8), se emplearon diagramas ternarios sin centrar y centrados de las muestras CLR transformadas junto con los componentes principales, donde se puede visualizar la tendencia de los elementos químicos en el conjunto de datos (Pawlowsky-Glahn *et al.*, 2007).

Tabla N° 8: Tabla de componentes principales a partir de los datos de cationes sin transformación.

Principal Components:

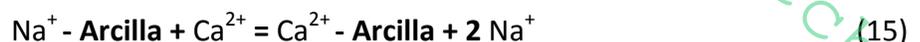
	Mg ++	Na +	Ca ++	Cum. Prop. Exp.
PC1	0,43	0,13	0,44	0,90
PC2	0,14	0,29	0,57	1,00

5.3.1. Diagrama ternario de cationes sin transformar: Mg²⁺, Ca²⁺ y Na⁺

En la Figura N° 28 se puede observar que la composición catiónica principal del conjunto de datos analizados es Na⁺- Ca²⁺, principalmente Na⁺. El primer componente principal representa el 90% de la variabilidad total de los datos analizados, mientras que el segundo sólo representa el 10%. Todas las muestras se encuentran sobre la línea del primer componente principal que une los vértices de Ca y Na. Se efectuó el análisis conjunto de los resultados teniendo en cuenta la ubicación de las muestras en los diagramas ternarios de acuerdo a la tendencia del primer componente principal, a su distribución espacial, y a su relación según la piezometría del sistema acuífero. De ese análisis surgió que para la Zona Sur hay una disminución de Na⁺ y aumento de Ca²⁺ y Mg²⁺ en el sentido del flujo subterráneo desde el pozo 27 hacia los pozos 34, 123, 37, 32, 6, 19, 2, 42, y 332. El pozo 27 es el que se encuentra enriquecido en Na⁺ respecto a los demás (Figura N° 29, flechas negras). Por un lado, esto podría atribuirse a disolución de minerales contenedores de calcio, como yeso, feldspatos, y carbonatos a medida que el agua subterránea se desplaza. Por otro lado, también podría deberse al aporte desde la Formación Libertad por infiltración, ya que posee importante presencia de yeso multiforme que libera calcio al disolverse según la reacción (14):



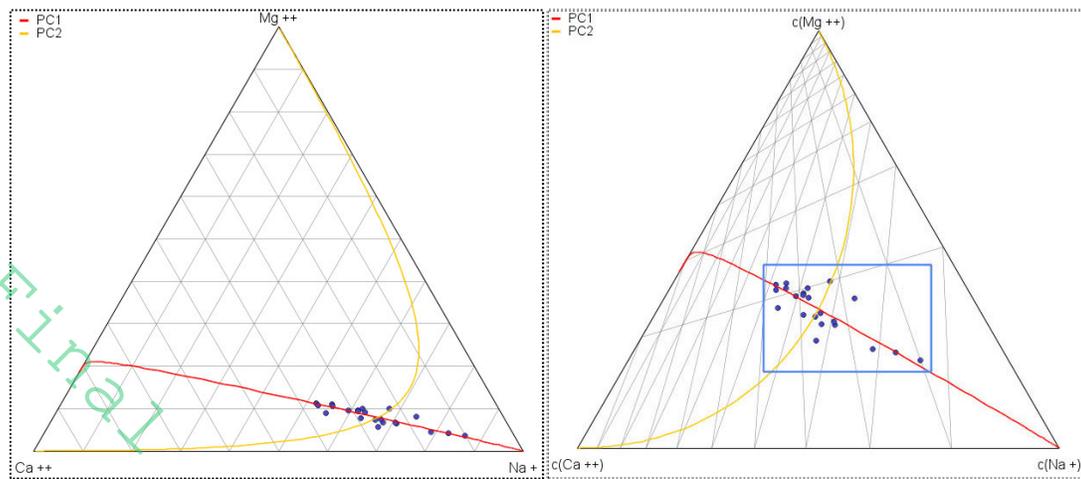
Lo contrario ocurre desde el pozo 27 al 35 (Figura N° 29, flechas rojas), donde se observa un aumento del ion Na⁺. Estas observaciones permiten inferir que desde el pozo 27 al 35 posiblemente suceda un cambio de bases o intercambio catiónico en arcillas según reacción (15):



Esto se debe a que el ion Ca²⁺ posee más fuerza de adsorción y desplaza a otros que estaban adheridos a la arcilla (Figura N°30). Además el hecho de ser ion divalente lo favorece a la hora de fijarse frente a uno monovalente. La secuencia de mayor a menor fuerza de adsorción es

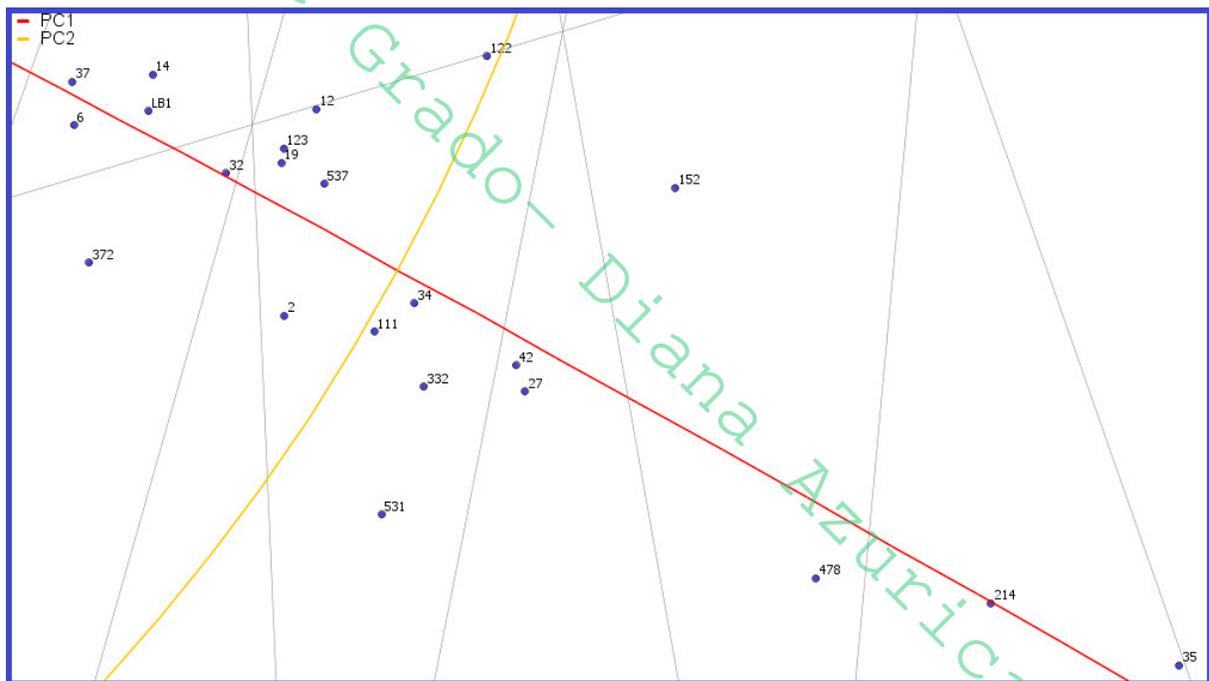
$\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ (Sánchez, 2012). En la descripción de las perforaciones correspondientes a los pozos 12 y 35, se menciona la existencia de niveles arcillosos, aunque no se identifica el tipo de arcilla. Otra posible explicación del aumento de Na^+ sería por la disolución de feldspatos sódicos, ya sea de la unidad acuífera o del sustrato que contiene las formaciones acuíferas en cuestión.

Para la Zona Norte del SAR, el análisis mostró que se observa un aumento de ion Na^+ (directamente disminución de Ca^{2+}) en el sentido del flujo subterráneo del SAR, desde el pozo 372 hacia el pozo 531. Las mismas consideraciones sobre posible cambio de bases o intercambio catiónico en arcillas (15) (Figura N° 30, flechas rojas) que fueron planteadas para la Zona Sur se aplicarían aquí.



(A)

(B)



(C)

Figura N° 28: Diagramas ternarios de componentes principales de datos crudos (sin transformar) de cationes. (A) Sin centrado de datos; (B) Con centrado de datos (denotada con la letra "c" antepuesta al ion), rectángulo azul se amplía en (C) a efectos de visualizar los puntos (primer componente principal "PC1" en línea roja, y segundo componente principal "PC2" en línea naranja).

5.3.2. Diagrama ternario de aniones sin transformar: SO_4^{2-} , HCO_3^- y Cl^-

En la Figura N° 31 se puede observar que la composición aniónica principal del conjunto de datos analizados es HCO_3^- . El primer componente principal representa el 62% de la variabilidad total de los datos analizados, mientras que el segundo representa el 38% (Tabla N° 9). Las muestras principalmente se distribuyen sobre la línea del primer componente principal que une los vértices de SO_4^{2-} y HCO_3^- y de forma subordinada sobre el segundo componente principal, el cual une los vértices SO_4^{2-} y Cl^- . Se efectuó el análisis conjunto de los resultados teniendo en cuenta la ubicación de las muestras en los diagramas ternarios de acuerdo a la tendencia de los componentes principales, a su distribución espacial, y a su relación según la piezometría del sistema acuífero. De ese análisis surgió que para la Zona Sur, según la tendencia del primer componente principal, hay un aumento de la concentración de SO_4^{2-} y Cl^- y disminución de la concentración de HCO_3^- en el sentido del flujo subterráneo del SAR desde el pozo 27 hacia los pozos 34, 37, 32, 12, 2, 42, y 332 (Figura N° 32, flechas rojas). Sin embargo, desde los pozos 12 al 35 y 32 al 122, se observa un aumento del ion HCO_3^- (directamente disminuye el ion SO_4^{2-} y Cl^-). Esto podría ser explicado por una precipitación o reducción del ion SO_4^{2-} , o por disolución de carbonatos que aumentarían el ion HCO_3^- (Figura N° 33 flechas verdes). La reacción de reducción del sulfato sería mediante la presencia de materia orgánica (bacterias) de la siguiente forma:



Un punto apartado y que llama la atención en el diagrama, es el pozo 123 (atípico), éste posee una concentración igual de iones HCO_3^- y Cl^- , indicando que el agua en este punto posee igual concentración de estos iones y baja concentración de SO_4^{2-} . Entre los demás puntos no se observa una tendencia que se pueda explicar con el flujo subterráneo.

Tabla N° 9: Tabla de componentes principales en aniones de datos en bruto y sin transformación, referidos e ilustrados en los diagramas ternarios.

Principal Components:				
	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	Cum. Prop. Exp.
PC1	0,50	0,13	0,37	0,62
PC2	0,15	0,24	0,61	1,00

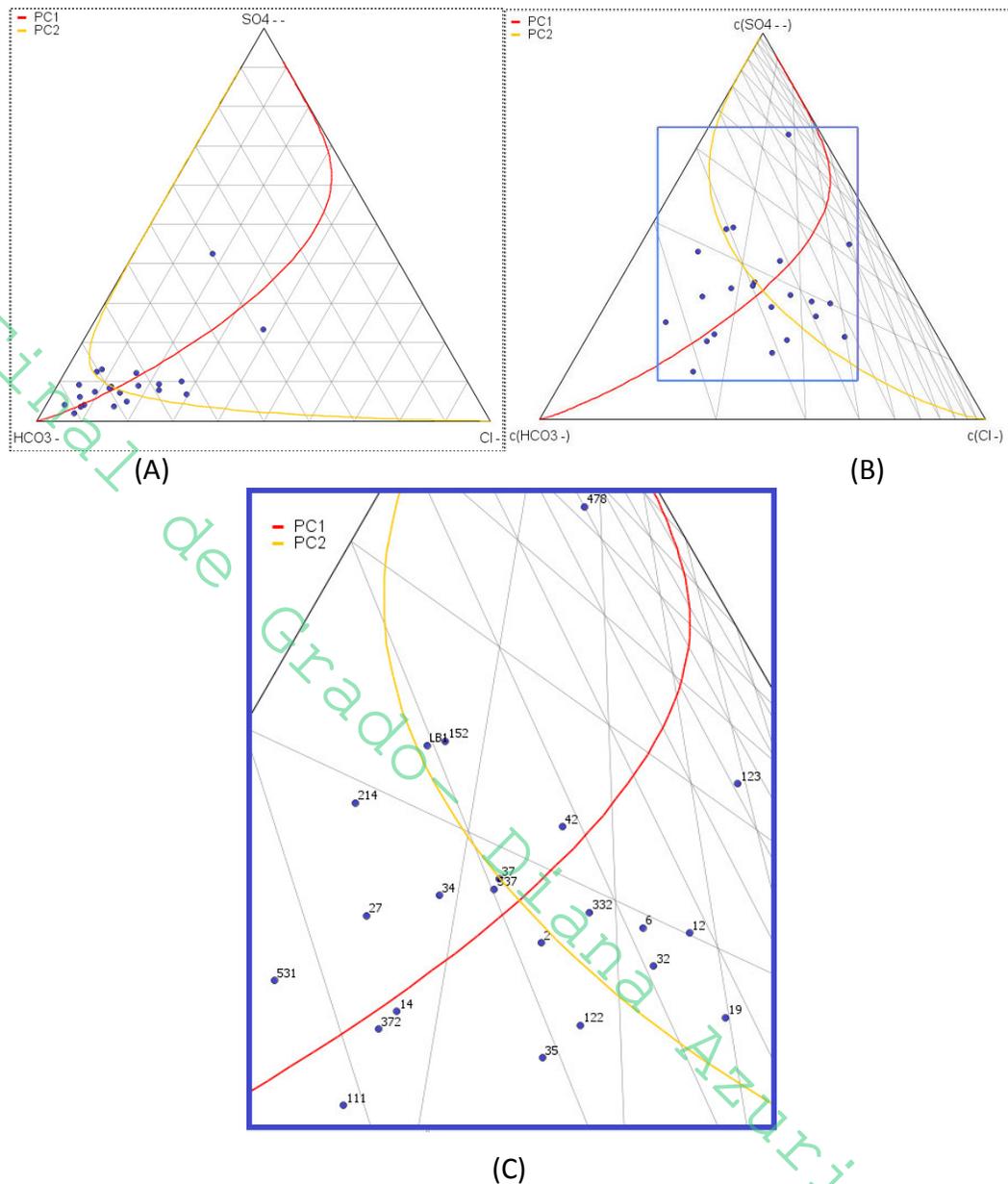


Figura N° 31: Diagramas ternarios de componentes principales de datos crudos de aniones (sin transformación). (A) Sin centrado de datos; (B) Con centrado de datos (denotada con la letra “c” antepuesta al ion), rectángulo azul se amplía en (C) a efectos de visualizar los puntos (primer componente principal “PC1” en línea roja, y segundo componente principal “PC2” en línea naranja).

Para la Zona Norte del SAR, en base a la tendencia del primer componente principal, se observa que la química del agua se caracteriza por un aumento de la concentración del ion HCO₃⁻, disminuyendo la concentración de los iones SO₄²⁻ y Cl⁻ en sentido del flujo subterráneo del SAR, desde

el pozo 372 hacia el pozo 531 (Figura N° 32, flecha verde). Una posible explicación sería el aumento de HCO_3^- disuelto en el agua debido a la reducción del SO_4^{2-} según la reacción (16).

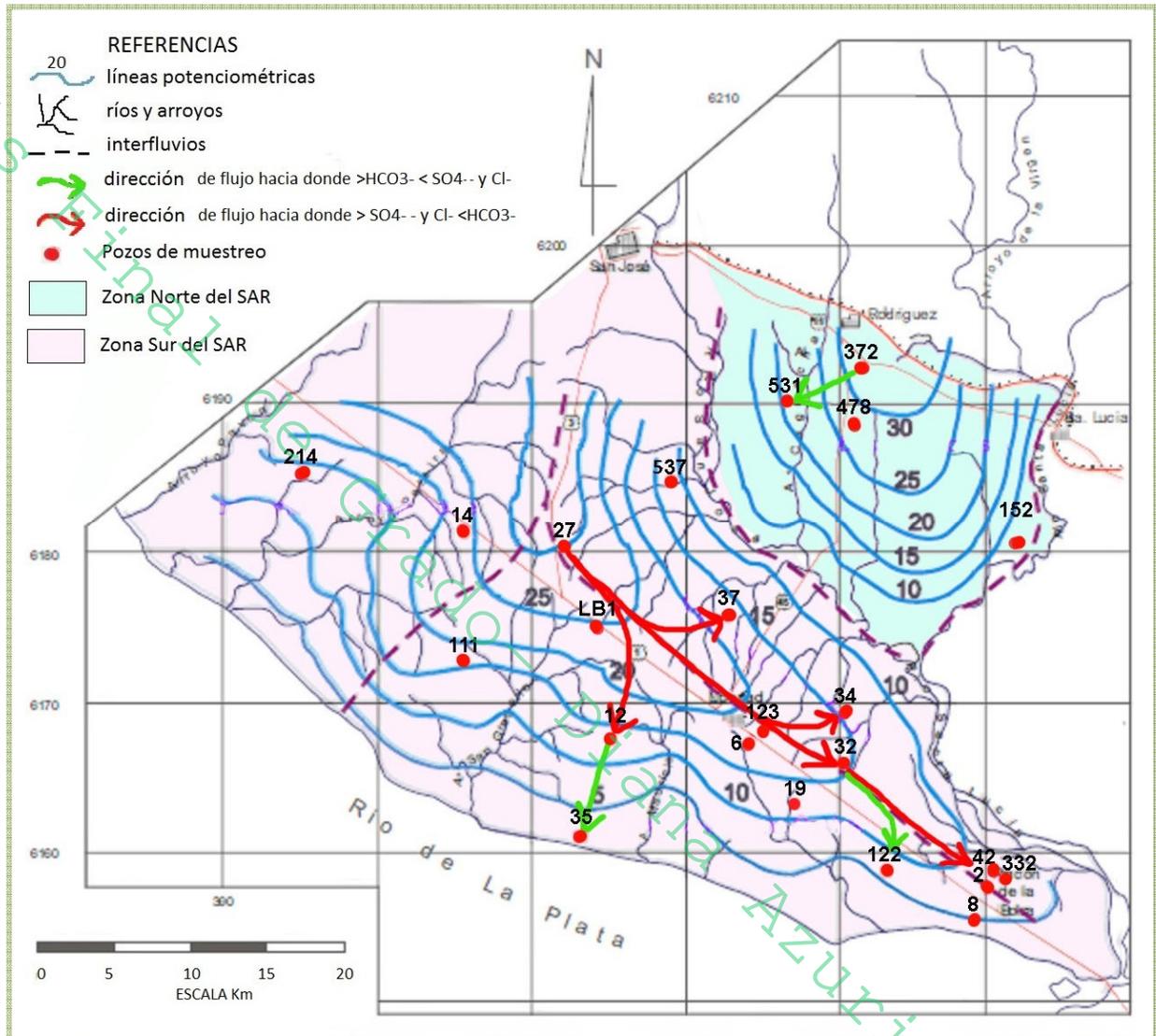


Figura N° 32: Bosquejo de tendencias de química de agua subterránea para datos crudos de aniones en los puntos de muestreo del SAR.

A partir del análisis de ambos diagramas ternarios presentados en las figuras N°28 y N°31, se corrobora que el tipo de agua dominante en el SAR es bicarbonatada sódica con calcio y cloruro subordinados. Asimismo, se observa un pozo con agua sulfatada sódica:

- Agua $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$: pozos 19, 12, 32, 6, 332, 122, 2, 35, 537, 37, 42, 123. También las aguas correspondientes al techo y la base del SAR respectivamente (pozos LB1 y 152).
- Agua $\text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$: pozo 478.

5.3.3. Tratamiento de datos con transformación CLR y Análisis de Componentes Principales

Principales

En la Tabla N° 10 se presentan los resultados de los datos transformados según CLR y de los componentes principales. Mediante el uso de *Graphs-CLR* biplot del programa CoDaPack, se elaboró dos diagramas del tipo biplot composicional de covarianza que se representan en la Figura N° 33A y B:

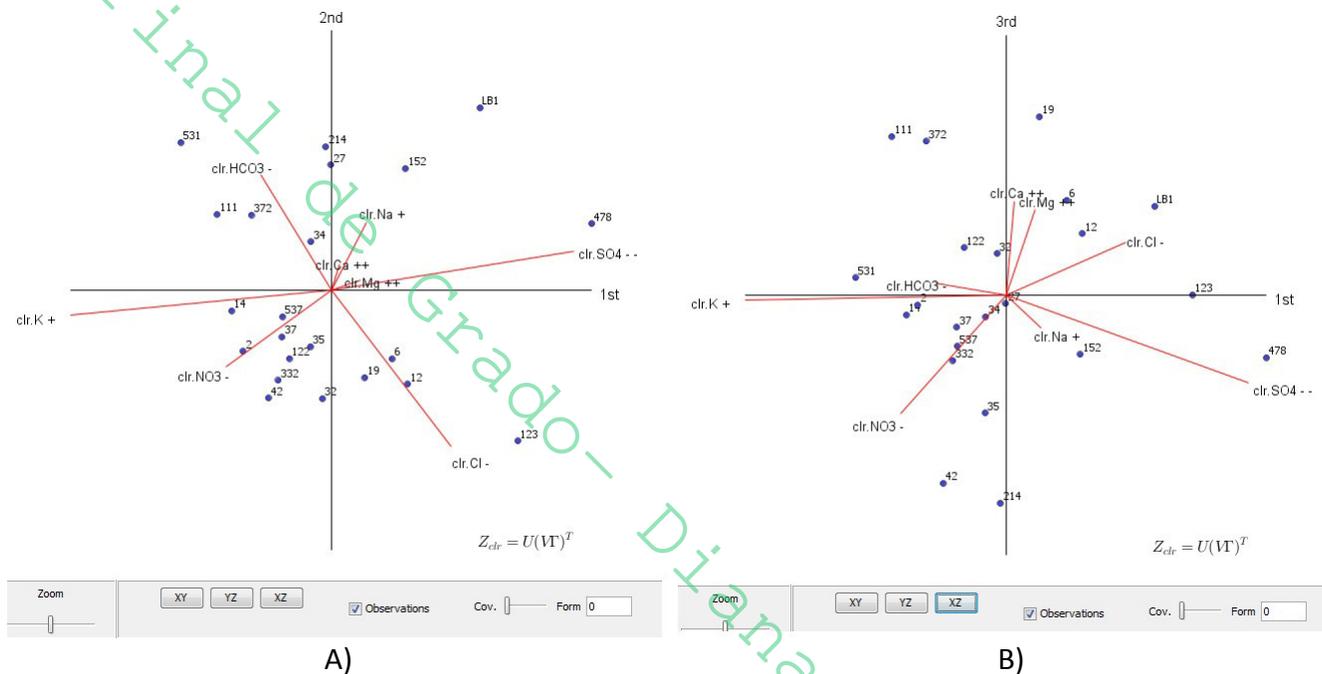


Figura N° 33: Diagramas biplots 2D de covarianza a partir de los datos CLR transformados ($\alpha = 0$). A) 1st y 2nd son la primer y segunda componente principal, B) 3rd y 1st son la tercera y primera componente principal.

Tabla N° 10: Componentes principales de los datos CLR transformados. Los tres primeros componentes (PC1 52%, el PC2 17% y el PC3 13%) son los empleados en los biplot composicionales.

Principal Components:

	clr.Cl -	clr.NO3 -	clr.SO4 - -	clr.HCO3 -	clr.Ca ++	clr.Mg ++	clr.Na +	clr.K +	Cum. Prop. Exp.
PC1	0,30	-0,26	0,61	-0,18	0,02	0,07	0,09	-0,65	0,52
PC2	-0,69	-0,34	0,17	0,51	0,11	0,04	0,30	-0,11	0,69
PC3	0,26	-0,58	-0,43	0,06	0,46	0,42	-0,16	-0,02	0,82
PC4	0,08	-0,55	0,38	-0,21	-0,07	-0,28	0,00	0,64	0,92
PC5	0,41	-0,19	-0,35	0,28	-0,37	-0,29	0,60	-0,09	0,99
PC6	-0,18	0,08	-0,15	-0,57	0,52	-0,20	0,55	-0,04	1,00
PC7	0,17	0,07	0,03	0,36	0,49	-0,70	-0,30	-0,12	1,00

En el diagrama de la Figura N°33A, los dos componentes principales representan el 69% de la variabilidad total de los datos (Tabla N° 10). Los rayos correspondientes a las partes clr.K^+ , clr.SO_4^{2-} , clr.Cl^- , clr.NO_3^- y clr.HCO_3^- son los de mayor longitud, siendo clr.K^+ , clr.SO_4^{2-} y clr.Cl^- quienes muestran la mayor variabilidad del conjunto de datos analizados. Mientras que los rayos de las partes clr.Mg^{2+} , clr.Na^+ y clr.Ca^{2+} son los de menor longitud por tener la menor varianza de los datos.

Teniendo en cuenta la longitud de los rayos, los iones que explican la variabilidad de las muestras en el sector derecho del diagrama son clr.SO_4^{2-} , clr.Cl^- y clr.Na^+ . La variación del clr.SO_4^{2-} y clr.Cl^- es explicada por el primer componente principal; mientras que la variabilidad del clr.Na^+ es explicada por el segundo componente principal (Figura N°33A). En el biplot del primer y tercer componente principal (Figura 33B, representando el 65% de la variabilidad total de los datos), se observa que clr.SO_4^{2-} y clr.Cl^- se mantienen positivamente asociadas al primer componente principal. Por otro lado, en el sector izquierdo de ambos biplots (Figura 33A y B) se observa que el único que muestra y mantiene una asociación negativa con el primer componente principal es el clr.K^+ . La subcomposición de clr.SO_4^{2-} , clr.Cl^- y clr.K^+ es la que mejor explicaría la variabilidad de estos datos y será retomada posteriormente.

Teniendo en cuenta la distribución de las muestras en la Figura N°33A, se observa que se encuentran principalmente en el lado izquierdo del gráfico, reflejando la incidencia de las variables clr.NO_3^- y clr.HCO_3^- . Las muestras de los pozos 35, 32, 122, 332, 42, 37, 537, 2 y 14 (sector inferior izquierdo) están influenciadas por las variables clr.NO_3^- y clr.K^+ . Sin embargo, las muestras de los pozos 372, 111, 531, 34, 214 y 27 (sector superior izquierdo) están influenciadas por el clr.HCO_3^- . En

el sector inferior derecho las muestras de los pozos 123, 12, 6 y 19 están influenciadas por el Cl^- ; mientras que en el sector superior derecho, la muestra del pozo 478 está influenciada por el $\text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$.

Teniendo en cuenta las longitudes de los rayos y su proximidad con el eje del primer componente, se seleccionan las partes $\text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$, Cl^- , y $\text{Cl}^- \cdot \text{K}^+$ como subcomposición para estudiar la variabilidad de las aguas subterráneas del SAR. En el diagrama ternario $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{K}^+$ (Figura N°34) se esbozan tres subconjuntos de muestras:

- unas más próximas al vértice del ion Cl^- (pozos 123, 12, 6, 35, 19, 32, 122)
- otro más próximas al vértice del ion SO_4^{2-} (pozos 478, LB1, 152, 214)
- tercero más próximas al vértice del ion K^+ (27, 34, 37, 537, 42, 332, 14, 372, 2, 111).

Una observación interesante es que las muestras del subtipo (a) pertenecen a los pozos localizados al sur de la divisoria de aguas subterráneas (al sur de ruta N°1).

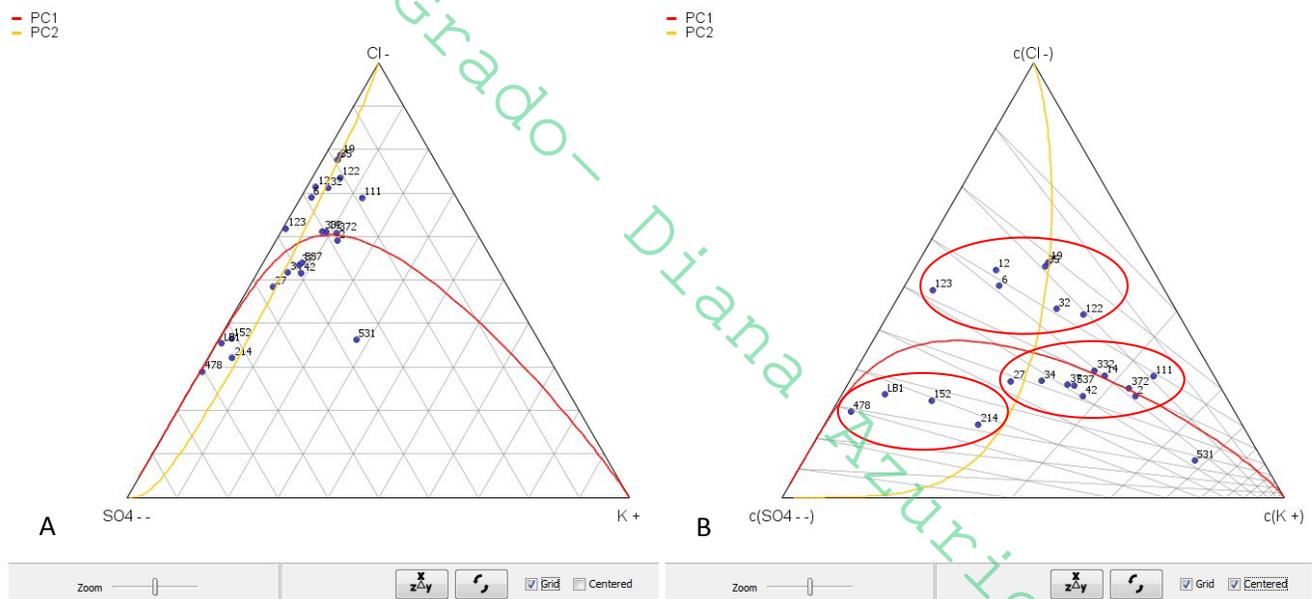


Figura N° 34: Diagramas ternarios $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{K}^+$. A) sin centrar; B) centrado de los cationes. Círculos rojos: subtipos de aguas. PC1 y PC2: componentes principales 1 y 2.

5.4. Síntesis de Resultados

A partir de la información bibliográfica disponible se sabe que el SAR se recarga de agua de lluvia que se infiltra a través del suelo o directamente en las rocas de las formaciones geológicas

que lo componen. Por lo que la calidad del agua subterránea en un determinado punto del SAR dependerá del efecto conjunto de factores tales como:

- La química del agua de recarga
- La trayectoria del agua en el SAR
- El tipo de suelo y litología por la que circula
- El tiempo que permanece fluyendo
- Las tasas y umbrales de los procesos físicos, químicos, y biológicos

Además, el agua de recarga varía su química en función de la dinámica de la atmósfera, de las actividades desarrolladas en superficie (agricultura, industrias, etc.), y de los procesos de lixiviación en la zona no saturada.

La composición promedio de las aguas subterráneas del SAR posee un orden de sus iones que difiere del orden asignado en la bibliografía para las aguas subterráneas de circulación regional ($\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ y $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$; Custodio y Llamas, 1993). En este trabajo se reconoció el siguiente orden de abundancia iónica:



Los distintos análisis efectuados a partir de los datos composicionales sin transformar y transformados han permitido corroborar la clasificación química de las aguas subterráneas del SAR, y establecer la ocurrencia de algunos procesos químicos en las mismas. Así como también, observar diferencias en los iones secundarios.

Tanto a partir del análisis de los datos crudos como transformados, se estableció que las aguas subterráneas del SAR son bicarbonatadas sódicas con ion calcio subordinado ($\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$). Asimismo, dos muestras de aguas subterráneas correspondientes a los pozos 123 y 478 se clasifican como $\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ y como $\text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ respectivamente. Estas aguas representan composiciones anormales en relación al resto de las muestras del sistema acuífero, verificadas mediante el empleo del test de atipicidad. Igual caracterización se señaló en trabajos anteriores (por ejemplo, Meskale 1990; Carballo – Inypsa 1995; Postiglione *et al.* 2006).

A través del análisis por componentes principales de los datos CLR transformados se verificó que la subcomposición $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{K}^+$ explica la mayor variabilidad de las muestras. Si bien los iones Na^+ y HCO_3^- son los mayoritarios en casi la totalidad de las muestras, existen diferencias a nivel de los

aniones secundarios ocurriendo subtipos clorurados o sulfatados. El único catión que presenta gran variabilidad es el ion K^+ , aunque el catión secundario es siempre el ion Ca^{2+} .

Las aguas bicarbonatadas sódicas con ion calcio subordinado son típicas de terrenos graníticos y de circulación local (Custodio y Llamas, 1983). Estas dos características se aplican en el SAR. Por un lado, se ha sugerido un tiempo de circulación superior a 50 años en base al contenido de tritio de las aguas subterráneas del SAR (Postiglione *et al.* 2006). Por otro lado, la cuenca de Santa Lucía, contenedora del sistema acuífero, tiene como basamento rocas granitoides, y las formaciones Raigón y Chuy contienen arenas subarcóicas (Goso 1965; Spoturno *et al.* 1993). Reafirmando esto, Postiglione *et al.* (2006) empleando diagramas de estabilidad sugirieron que la alteración de los feldespatos, calcita, y yeso, estaría ocurriendo en el SAR. Por lo que el ion HCO_3^- seguramente provenga de la zona no saturada y de la disolución de calcita de la Formación Libertad (considerada techo del SAR); el Na^+ seguramente provenga de la disolución de feldespatos; el ion Ca^{2+} de la disolución de calcita y silicatos; mientras que el ion SO_4^{2-} provendría de la disolución de yeso de la Formación Libertad.

Debido a que no se ha efectuado hasta el momento un estudio mineralógico-geoquímico de las litologías portadoras del agua subterránea del SAR, no es posible modelar los procesos de interacción agua-roca que se puedan estar llevando a cabo. Sin embargo, desde un punto de vista teórico, se pueden señalar los siguientes procesos:

- a) Intercambio de iones o cambio de base
- b) Reducción del ion SO_4^{2-}
- c) Elevación en la concentración de sales en el agua subterránea del SAR

Postiglione *et al.* (2006) sugirieron la existencia de procesos de ablandamiento de las aguas del SAR. Una forma posible de que suceda esto es a través del intercambio catiónico entre los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , así como también a través del intercambio con el ion Na^+ . Como fuera planteado en el apartado 5.3.1, estaría ocurriendo intercambio catiónico entre Na y Ca (y probablemente Mg) pero no en el sentido del ablandamiento, ya que se observó principalmente un incremento del Ca y disminución del Na en el sentido del flujo.

Los procesos de reducción de SO_4^{2-} requieren de un ambiente reductor, contenedor de materia orgánica y bacterias que favorezcan este proceso. Si bien ha sido sugerido su ocurrencia en las aguas

subterráneas del SAR, como se explica en la reacción 16 (apartado 5.3.2) este proceso afecta al ion HCO_3^- y a la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ (Custodio y Llamas 1983). Todas estas variaciones han sido observadas conjuntamente en las aguas subterráneas del SAR, por lo que se asume su existencia.

En relación al aumento de salinidad, se observó como se indica en el apartado 5.3.2, un aumento de los iones Cl^- y SO_4^{2-} en el sentido del flujo, lo que es una característica en la evolución del agua subterránea (Custodio y Llamas, 1993).

De lo anteriormente expuesto, en este trabajo se sugiere la existencia de procesos de intercambio iónico, de reducción de SO_4^{2-} , disolución de yeso y silicatos (feldespatos), sin precipitación de carbonatos. Esto difiere de lo indicado por Postiglione *et al.* (2006) sobre la no ocurrencia de procesos de reducción de sulfatos, disolución y precipitación de carbonatos. Una de las grandes diferencias con ese trabajo es que no consideraron la evolución de las aguas en sentido del flujo.

6. Conclusiones

A continuación se enumeran las principales conclusiones obtenidas en este trabajo:

- Los resultados obtenidos a través del tratamiento estadístico de datos composicionales mostró que la mayoría de las muestras de agua subterránea del SAR se clasifican como bicarbonatadas sódicas, y tienen como iones subordinados al cloruro y calcio. Sólo una se clasifica como sulfatada sódica y corresponde al pozo 478.
- A partir del test de atipicidad se verificó la anomalía de las aguas subterráneas de los pozos 478 y 123, coincidiendo con lo postulado por Postiglione *et al.* (2006).
- La subcomposición $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{K}^+$ es la que mejor explica la variabilidad de las muestras. En función de estos tres iones subordinados se encontraron tres subconjuntos de aguas:
 - Las que presentan mayor influencia del ion Cl^- : pozos 123, 12, 6, 35, 19, 32, y 122. Todas están localizadas al sur de la ruta 1;
 - Las que presentan mayor influencia del ion SO_4^{2-} : pozos 478 y 214.
 - Las que presentan mayor influencia del ion K^+ : pozos 27, 34, 37, 537, 42, 332, 14, 372, 2, 111, y 531.
- Estas subcomposiciones no coinciden completamente con los subtipos descritos por Postiglione *et al.* (2006).
- En relación a la evolución de las aguas en el sentido del flujo y en base a los resultados obtenidos en la matriz de variación (estimación y varianza) se plantea la posible ocurrencia de las siguientes reacciones químicas:
 - Intercambio catiónico entre los iones Ca^{2+} y Na^+ , observado por el aumento de la relación $\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$, desde el pozo 27 al 37, al 34, al 42, y al 332; y por la disminución de la relación $\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$, observado desde el pozo 27 al 35;
 - Intercambio catiónico entre los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , observado por el aumento de la relación $\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ desde el pozo 27 al 34; al 6, 35, 19, 42, al 37, 122, 332, 19, 12, 32, 123.
 - Reducción de sulfatos deducida en función de la disminución del ion SO_4^{2-} junto con un aumento del HCO_3^- , observada desde los pozos 372 al 531, 32 al 122, y del 12 al 35.

- Disolución de minerales como feldespatos (principalmente aportando Na, K, y Ca) y yeso (aportando Ca^{2+} y SO_4^{2-}). No se observó de forma concluyente la existencia de disolución de carbonatos.
- Estas evoluciones químicas de las aguas subterráneas del SAR inferidas en base a la matriz de variación fueron también identificadas a través del análisis por componentes principales de los datos transformados según CLR.
- Si bien Postiglione *et al.* (2006) propusieron reacciones químicas de intercambio y disolución en el SAR, en este trabajo no se observó de forma concluyente la disolución de carbonatos como un proceso geoquímico de importancia.
- Se destaca que la gran diferencia entre este trabajo y el realizado en el Proyecto RLA/8/031 es que aquí se consideró la evolución de las aguas subterráneas en el sentido del flujo, mientras que en dicho proyecto no fue tenido en cuenta.

7. Bibliografía

Sánchez, 2012

AITCHISON, J. (1982). Statistical uses of the spatial median. *Journal of the Royal Statistical Society, Series B (Methodological)*, 44 (2): 139-177

AITCHISON, J. (1986). *The statistical analysis of compositional data*. Chapman & Hall, London (UK). (Reprinted in 2003 with additional material by The Blackburn Press). 416 p.

AITCHISON, J. (1997). The one-hour course in compositional data analysis or compositional data analysis is simple. In: Pawlowsky-Glahn, V. (Ed.), *Proceedings of IAMG'97—The Third Annual Conference of the International Association for Mathematical Geology*, vol. I, II and addendum. International Center for Numerical Methods in Engineering (CIMNE), Barcelona (E), pp. 3–35.

AITCHISON, J., GREENACRE, M. (2002). Biplots for compositional data. *Applied Statistics* 51 (4), 375–392.

AITCHISON, J. (2003). A concise guide to compositional data analysis. In *CDA Workshop, Girona*, 134p.

ALPERIN, M. (2013). *Introducción al análisis estadístico de datos geológicos*, Editorial de la Universidad de La Plata, La Plata.

ANDREWS, D.F., GNANADESIKAN, R., Y WARNER, L.L. (1973). Methods for assessing multivariate normality. In *Multivariate Analysis III* (P.R. Krishnaiah, ed.), pp. 95-116. New York: Academic Press.

BACK, W. (1966). "Hydrochemical Facies and Groundwater Flow Patterns in Northern Part of Atlantic Coastal Plain". *Geol. Surv. Prof. Paper*, 498-A, 42.

BARCELÓ-VIDAL, C., MARTÍN-FERNÁNDEZ, J.A. Y PAWLOWSKY-GLAHN, V. (2001). Mathematical foundations of compositional data analysis. In: Ross, G. (Ed.), *Proceedings of IAMG'01—The Sixth Annual Conference of the International Association for Mathematical Geology*, vol. CD-. p. 20, electronic publication.

BECKE, F. (1897). *Gesteine der Columbretes*, Tschermak's Mineral. *Petrogr.Mitt.*, 16, 308-336.

BILLHEIMER, D., GUTTORP, P. Y FAGAN, W. (2001). Statistical interpretation of species composition. *Journal of the American Statistical Association*, 96, 1205-1214.

- BUCCIANTI, A., PAWLOWSKY-GLAHN, V., BARCELÓ-VIDAL, C., Y JARAUTA-BRAGULAT, E. (1999). Visualization and modeling of natural trends in ternary diagrams: a geochemical case study. In Proceedings of IAMG (Vol. 99, pp. 139-144).
- BUCCIANTI, A. Y PAWLOWSKY-GLAHN, V. (2005). New perspectives on water chemistry and compositional data analysis. *Mathematical Geology*, 37(7), 703-727.
- CAORSI, J. (1957). Mapa Geológico de la República Oriental del Uruguay. Escala 1/500000. Instituto Geológico del Uruguay. Montevideo.
- CAORSI, J. Y GOÑI, J. (1958): Geología uruguaya. Boletín Instituto Geológico del Uruguay 37: 1-73.
- CARBALLO, E. (1995). "Estudio Acuífero Raigón". Informe realizado por INYPSA para PRENADER.
- CHAYES, F. (1960). On correlation between variables of constant sum. *Journal of Geophysical Research* 65 (12), 4185-4193.
- CHEENEY, R. F. R. C. (1983). *Statistical methods in geology: For field and lab decisions* (No. 551: 519.2 CHE).
- CHEVOTAREB, I. (1955). En: Kehew, A.E. (2001), *Applied Chemical Hydrogeology*. Prentice Hall, 368 pp
- COMAS-CUFÍ, M. Y THIÓ-HENESTROSA, S. (2011). CoDaPack 2.0. Universitat de Girona. Disponible en <http://ima.udg.edu/codapack/>
- CUSTODIO, E. Y LLAMAS, M. R. (1983). *Hidrología subterránea* (Vol. 1). Barcelona: Omega.
- DAVIS, J.C. (2002). *Statistics and data analysis in Geology*. Third Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York. 548p.
- DE LOS SANTOS, J., PACHECO, F., OLEAGA, A., RODRÍGUEZ, J. Y ALMAGRO, L. (1998). Modelación Numérica de Acuífero Raigón sector sudeste. Departamento de San José, Uruguay. Informe de Proyecto.
- DE LOS SANTOS, J., ROBANO, M., BESSOUAT, C. Y OLEAGA, A. (1999). Carta de Vulnerabilidad del Acuífero Raigón. Informe de Proyecto.
- DE LOS SANTOS, J Y HERNÁNDEZ, G. (2013). Modelación numérica de un acuífero mediante dos esquemas representativos: Raigón, Uruguay. *Tecnología y Ciencias del Agua*, vol. IV, núm. 4, septiembre-octubre de 2013, pp. 151-158.

- DE SANTA ANA, H., GOSO, C., MUZIO, R., OYHANTCABAL, P. Y VEROSLAVSKY, G. (1992). Bacia do Santa Lucia (Uruguay). Evolução tectônica e sedimentar. Revista Brasileira de Geología.
- DE SANTA ANA, H. Y UCHA, N. (1994). Exploration perspectives and hydrocarbon potential of the Uruguayan sedimentary basin. División Investigación y Desarrollo, ANCAP. Montevideo. Informe interno, 98 pp.
- DOMENICO, P. (1972). Concepts and Models in Groundwater Hydrology. New York: Mc Graw Hill, 1972. 405 p.
- EGOZCUE, J. J. (2009). Reply to "On the Harker variation diagrams;..." by J.A. Cortés. Math Geosci 41, 829–834.
- EGOZCUE, J. J., PAWLOWSKY-GLAHN, V., MATEU-FIGUERAS, G. Y. Y BARCELÓ-VIDAL, C. (2003). Isometric logratio transformations for compositional data Analysis. Mathematical Geology, 35 (3): 279-300
- EGOZCUE, J. J. Y PAWLOWSKY-GLAHN, V. (2006). Simplicial geometry for compositional data. In: Compositional Data Analysis in the Geosciences: From Theory to Practice, Geol Soc, London (UK) 145–159.
- EGOZCUE, J. Y PAWLOWSKY-GLAHN, V. (2011). Análisis composicional de Datos en Ciencias Geoambientales. © Boletín Geológico y Minero de 2011, vol. 122, núm. 4, p. 439-452
- EGOZCUE, J. Y PAWLOWSKY-GLAHN, V. (2016). What are compositional data and how should they be analyzed?. Boletín de Estadística e Investigación Operativa Vol. 32, No. 1, pp. 5-29
- FRANCIS, J. C. Y MONES, Á. (1965). Contribución a la Geología y Paleontología de las Barrancas de San Gregorio, Departamento de San José, República Oriental del Uruguay. Kraglieviana 1(2): 55-85.
- FREEZE, A. Y CHERRY, T. A. (1979). Groundwater. New Jersey, USA: Prentice - Hall, 604 p.
- GABRIEL, K.R. (1971). The biplot graphic display of matrices with application to principal component analysis. Biometrika 58(3), 453–467.
- GOSO, H. (1965). El Cenozoico en el Uruguay. Instituto Geológico del Uruguay. Informe interno. 36pp.
- GOSO, H. (1972). El Cuaternario Uruguayo. Programa de Estudio y Levantamiento de Suelos. Ministerio de Agricultura y Pesca. Ed. Mimeogr. Montevideo.

- HAILE-MESKALE, M. (1990). Estudio integrado de la cantidad y calidad del agua subterránea en la parte inferior de la cuenca del Santa Lucía, Uruguay. Tesis presentada como exigencia parcial para el doctorado en recursos minerales Universidad de Quebec en Montreal.
- HEINZEN, W., CARRIÓN, R., MASSA, E., PENA, S. Y STAPFF, M. (2003). Carta Hidrogeológica del Uruguay a escala 1:2000000. M.I.E.M, DI.NA.MI.GE, División Geología, Área Hidrogeología.
- HOTELLING, H. (1933). Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *J. Educ. Psych.*, 24, 417-441.
- MARTIN-FERNANDEZ, J. A., BREN, M., BARCELOVIDAL, C. Y PAWLOWSKY-GLAHN, V. (1999). A measure of difference for compositional data based on measures of divergence. In: *Proceedings of IAMG'99*. Trondheim, Norway, 1, 211-216.
- MARTÍN-FERNÁNDEZ, J.A., BARCELÓ-VIDAL, C. Y PAWLOWSKY-GLAHN, V. (2003). Dealing with zeros and missing values in compositional data sets using nonparametric imputation. *Math Geol* 35, 253–278.
- MARTÍN-FERNÁNDEZ, J.A., PALAREA-ALBALADEJO, J. Y OLEA, R. (2011). Dealing with zeros. In: [36], 43–58.
- MARTÍNEZ, S. Y UBILLA, M. (2004). El Cuaternario en Uruguay. En Veroslavsky, G. Ubilla, M. y Martínez, S. *Cuencas Sedimentarias de Uruguay. Geología, paleontología y recursos naturales Cenozoico.* (pp 195-229), Montevideo 11400 – Uruguay, DIRAC – Facultad de Ciencias.
- MATEU-FIGUERAS, G., MARTÍN-FERNÁNDEZ, J.A., PAWLOWSKY-GLAHN, V. Y BARCELÓ-VIDAL, C. (2003). El problema del análisis estadístico de datos composicionales. *Actas del XXVII Congreso nacional de estadística e investigación operativa (SEIO)*. Sociedad de Estadística e investigación Operativa: 480-488.
- MOELLER, P., WEISE, S.M., TESMER, M., DULSKY, P., PEKDEGER, A., BAYER, U. Y MAGRI, F. (2008). Salinization of groundwater in the North German Basin: results from conjoint investigation of major, trace element and multi-isotope distribution. *Int. J. Earth Sci.* 97, 1057-1073.
- MOSIMANN, J. E. (1962). On the compound multinomial distribution, the multivariate β -distribution and correlations among proportions. *Biometrika* 49 (1): 65-82.

- OTERO, N., TOLOSANA-DELGADO, R., SOLER, A., PAWLOWSKY-GLAHN, V. Y CANALS, A. (2005). Relative vs. absolute statistical analysis of the compositions: a comparative study of the surface waters of a Mediterranean river. *Research on water*, 39 (7), 1404-1414.
- PAWLOWSKY-GLAHN, V. Y EGOZCUE, J. (2001). Geometric approach to statistical analysis on the simplex. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment (SERRA)*, 15, 384-398.
- PAWLOWSKY-GLAHN, V. Y EGOZCUE, J. J. (2002). BLU estimators and compositional data. *Mathematical Geology* 34 (3), 259–274.
- PAWLOWSKY-GLAHN, V. (2003). Statistical modelling on coordinates. In S. Thio-Henestrosa and A. Martín-Fernández (Eds.), *CoDaWork'03 – Proceedings*. Girona: Universitat de Girona. (<http://ima.udg.es/Activitats/CoDaWork03/>)
- PAWLOWSKY-GLAHN, V., EGOZCUE, J.J. Y TOLOSANA-DELGADO, R. (2007). *Lecture Notes on Compositional Data Analysis*. Girona: Universitat. Disponible en Internet: <http://hdl.handle.net/10256/297>.
- PAWLOWSKY-GLAHN, V. Y BUCCIANTI, A. (2011). *Compositional Data Analysis: Theory and Applications*. Wiley.com
- PAWLOWSKY-GLAHN, V., EGOZCUE, J. J. Y TOLOSANA-DELGADO, R. (2015). *Modeling and analysis of compositional data*. John Wiley & Sons, Chichester (UK).
- PEARSON, K. (1897). Mathematical contributions to the theory of evolution. On a form of spurious correlation which may arise when indices are used in the measurement of organs. *Proceedings of the Royal Society of London LX*, pp. 489–502. Soler, A., Canals,
- PEARSON, K. (1901). On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Phil. Mag.*, 2 (6th series), 559-572.
- PEEL, E. Y VEROSLAVSKY, G. (2006). Estudio de proveniencia de las pelitas de las Formaciones Castellanos y Migués (Cretácico) de la Cuenca Santa Lucía, Uruguay. *Revista SUG*, no 13, p. 9-20.F.
- PENA, S., TECHERA, J. Y MASSA, E. (2013). *Monitoreo Acuífero Raigón*, Departamento de San José – Uruguay. Dirección Nacional de Minería Y Geología- Ministerio de Industria, Energía y Minería. DINAMIGE – Hervidero 2861 y Río Grande (CP 11800) Montevideo – URUGUAY.

- PENA, S., PINTOS, V. Y PÉREZ, S. (2016). Monitoreo Acuífero Raigón, Departamento de San José – Uruguay. Ministerio de Industria Energía y Minería – Dirección Nacional de Minería y Geología - Dinamige. División Hidrogeología, Área Geología. Hervidero 2861 y Río Grande (CP 11800) Montevideo – URUGUAY.
- PEREA, D. Y MARTÍNEZ, S. (2004). Estratigrafía del Mioceno–Pleistoceno en el litoral Sur-Oeste de Uruguay. En Veroslavsky, G. Ubilla, M. y Martínez, S. Cuencas Sedimentarias de Uruguay. Geología, paleontología y recursos naturales Cenozoico. (pp 105-124), Montevideo 11400 – Uruguay, DIRAC – Facultad de Ciencias.
- PIPER, A. M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. Transactions - American Geophysical Union 25. 914-923.
- POSTIGLIONE, M., BATISTA, L, COSTA, D., CHAO, R., GORFAIN, J., LEDESMA, J., PEREZ, F., SORDO, A., VIGNALE, D., CARRIÓN, R., MASA, E., PENA, S., STAPFF, M., BICO, J., CARISTO, R., DECOUD, P., ROMA, M.T., GUEREQUIZ, R., MONTAÑO, J. Y PEEL, E. (2006). Gestión sostenible del acuífero Raigón, Uruguay. Estudios de Hidrología Isotópica en América Latina, 195.
- PRECIOZZI, F., SPOTURNO, J., HEINZEN, W. Y ROSSI, P. (1985). Memoria explicativa de la Carta Geológica del Uruguay a la escala 1:500.000. 1-90. DINAMIGE, Montevideo.
- SARMANOV, O. Y VISTELIUS, A. (1959). On the correlation of percentage values: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, v. 126, p. 22–25.
- STEPHENS, M.A. (1974). EDF statistics for goodness of fit and some comparisons. J. Amer. Statist. Assoc., 69, 730-737.
- STOAKES, F., CAMPBELL, C., CASS, R. Y UCHA, N. (1991). Seismic stratigraphic analysis of the Punta del Este Basin, offshore Uruguay, South America. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 75 (2): 219-240.
- SPOTURNO, J., DE SANTA ANA, H., GOSO, C. Y DE SOUZA, S. (1993). Análise faciológica e paleogeográfica da seqüencia mio-pleiocênicos do setor ocidental da bacia de Santa Lucía (Uruguai). Boletim de Resumos e Programa do V Simpósio sul-brasileiro de Geología: 33-34. Curitiba.

SPOTURNO, J., OYHANTCABAL, P., AUBET, N., CAZAUX, S., MORALES, E. Y LOUREIRO, J. (2004). Mapa Geológico del Departamento de San José a escala 1:100.000. Proyecto CONYCIT 6019- Fondo Clemente Estable. Facultad de Ciencias. DI.NA.MI.GE.

THIO-HENESTROSA, S. Y COMAS, M. (2011). CoDaPack v2 Guía del usuario. Girona, España, Universidad de Girona, Depto. De Informática y Matemática Aplicada. de <http://ima.udg.edu/codapack/assets/codapack-manual.pdf>.

UBILLA, M. (2004). La Formación Fray Bentos (Oligoceno Tardío) y los mamíferos más antiguos de Uruguay. En Veroslavsky, G. Ubilla, M. y Martínez, S. Cuencas Sedimentarias de Uruguay. Geología, paleontología y recursos naturales Cenozoico. (pp 83-104), Montevideo 11400 – Uruguay, DIRAC – Facultad de Ciencias.

UBILLA, M. Y PEREA, D. (1999). Quaternary Vertebrates of Uruguay: a biostratigraphic, biogeographic and climatic overview. Quaternary of South America and Antarctic Peninsula 12: 75-90, 3 fig.

VEROSLAVSKY, G. (1999). Geología da Bacia de Santa Lucía-Uruguai. Instituto de geociencias e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Sao Paulo, Tese de Doutorado, 152 pp.

VON EYNATTEN, H., PAWLOWSKY-GLAHN, V. Y EGOZCUE, J. J. (2002). Understanding perturbation on the simplex: A simple method to better visualize and interpret compositional data in ternary diagrams. Mathematical Geology, 34(3), 249-257.

Estimación de la extracción de aguas subterránea principales acuíferos de Uruguay MIEM-DINAMIGE a junio del 2009

8. Anexo

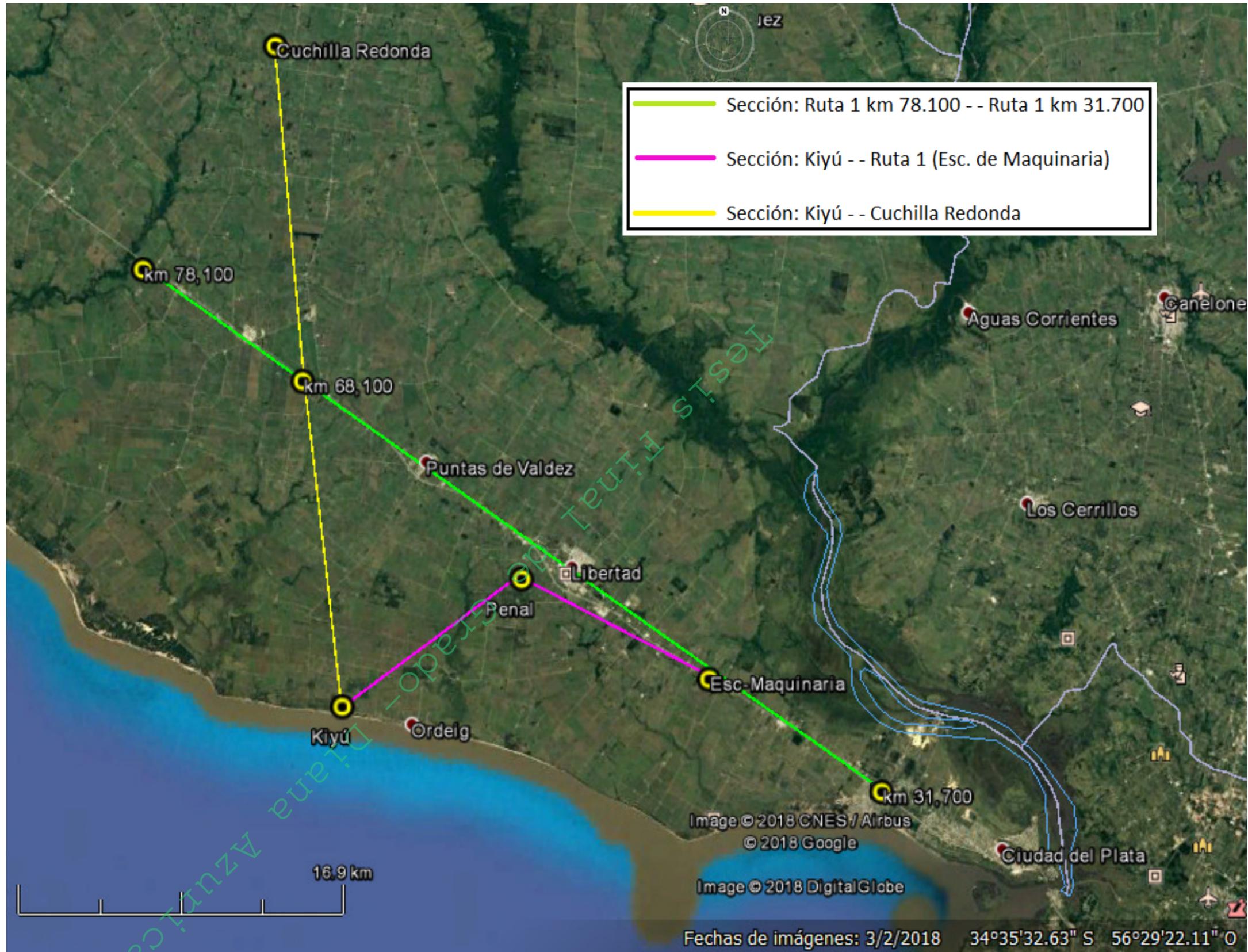
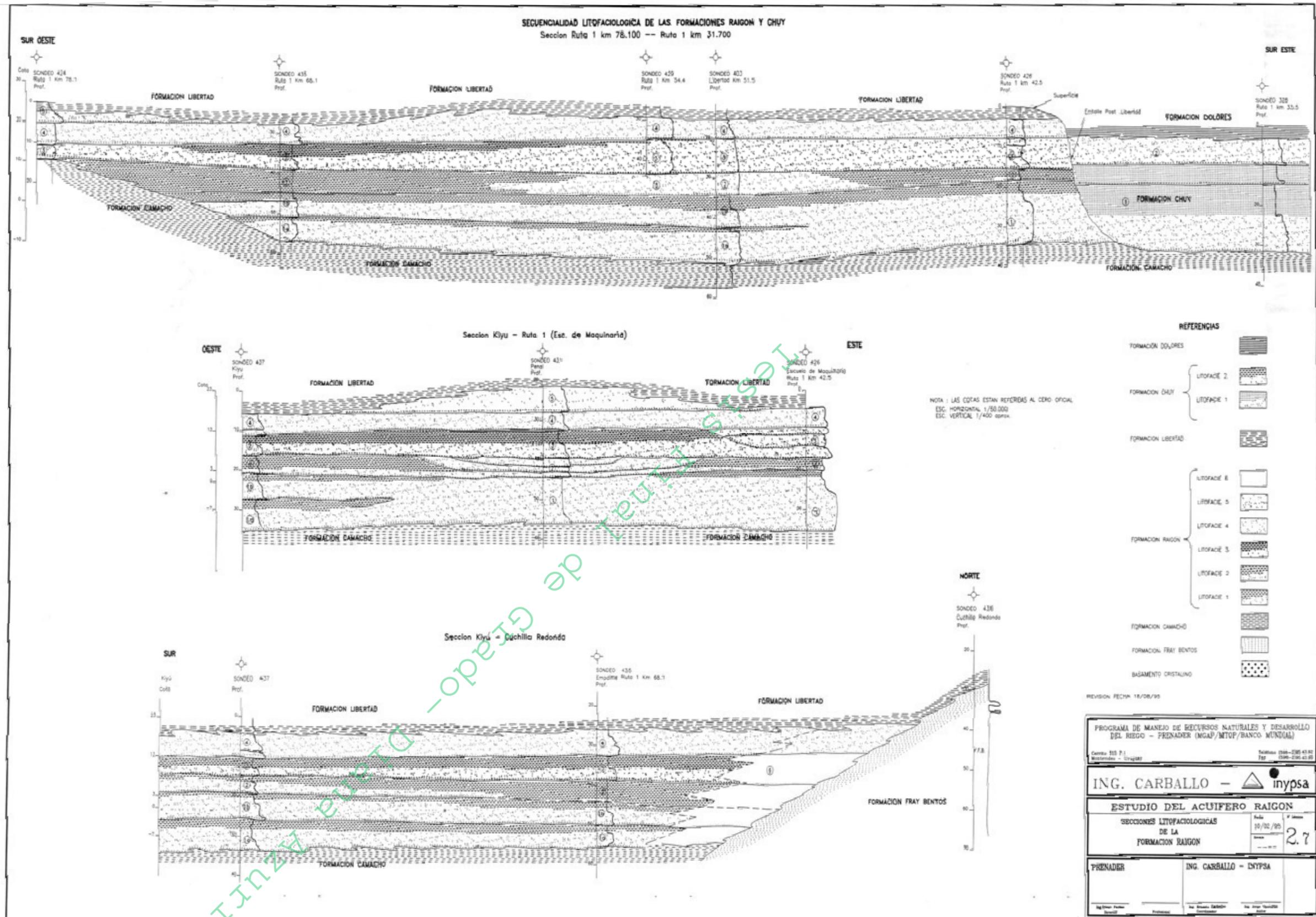


Figura N° A1 - Ubicación en Google Earth de los cortes geológicos de Figura N°



Figuran N° A2 - Cortes geológicos (tomados de Carballo - INPSA, 1995)

Tesis Final de Grado— Diana Azurica Ché Chile

