

# Evolución geoquímica de las aguas subterráneas

Cuando observamos el análisis químico del agua extraída de un sondeo o tomada de un manantial, nos planteamos cómo se ha conseguido esa composición, qué procesos se han producido para llegar a ella. A veces, la respuesta es obvia: un agua sulfatada cálcica procedente de una zona de yesos. Pero en muchas ocasiones, es muy difícil explicar la presencia de algunos elementos o sus concentraciones aparentemente anómalas.

El estudio de la química del agua subterránea es importante en dos aspectos:

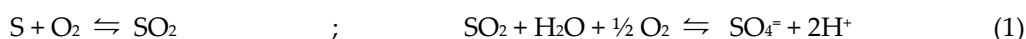
- **Calidad del agua.** Si estudiamos la composición del agua pensando en su potabilidad, resulta de gran interés comprender los procesos que han provocado la adquisición de elementos indeseables o que, por el contrario, pueden ayudar a que esos elementos salgan del agua, por precipitación química, adsorción, etc.
- **Estudio del flujo subterráneo regional.** El conocimiento de una cuenca o de un sistema acuífero requiere entender el sistema regional de flujo, áreas de recarga y descarga, etc. Si disponemos de una buena red de piezómetros, podremos construir mapas de isopiezas y cortes que nos informen al respecto. Pero los datos piezométricos normalmente son escasos o inexistentes, y siempre son difíciles de conseguir. La composición química de las aguas subterráneas puede aportar una información muy valiosa sobre el comportamiento hidrogeológico regional, el análisis químico es como el *curriculum vitae* de esa agua, si sabemos interpretarlo.

Para ello hay que conocer los procesos que inciden en la evolución química del agua. El tema es muy complejo y vamos a reseñar los aspectos más fundamentales

## Precipitaciones

El agua de la lluvia, incluso en zonas libres de contaminación, tiene pequeñas cantidades de sustancias disueltas procedentes del polvo atmosférico (cantidades del orden de 0,2-0,4 mg./L de cada ión, en ocasiones mayores); en áreas costeras el Na<sup>+</sup> puede llegar a unos pocos mg/L por el aerosol de agua marina.

Un caso especial lo constituyen las *lluvias ácidas*, que en algunas regiones llegan a destruir la vegetación o alterar la vida acuática en lagos. La causa es el azufre emitido por diversas industrias y centrales eléctricas. El azufre es emitido como partículas de S o como gas SO<sub>2</sub>. Se producen las siguientes reacciones:



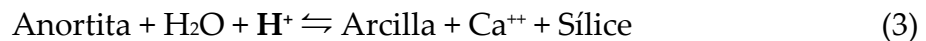
En cualquier caso, después de producida la precipitación, las pequeñísimas concentraciones contenidas en el agua se concentran por destilación: Si se evapora el 90% de la precipitación, en el agua restante, las concentraciones se multiplicarán por 10.

Por tanto, al intentar explicar el origen de algunos iones en un agua subterránea, no hay que olvidar que una parte puede no haber sido adquirida en el terreno, sino provenir de la atmósfera.

La etapa de infiltración a través del suelo es muy importante para la composición química de un agua subterránea. Con frecuencia, gran parte de la *personalidad geoquímica* del agua subterránea se adquiere en los primeros metros de su recorrido, aunque después haya recorrido varios kilómetros el subsuelo. Esto es debido principalmente a que el agua en el suelo es **ácida** por la reacción del CO<sub>2</sub> con el agua (los poros del suelo presentan una elevada concentración en este gas):



Esta acidez hace que el agua sea muy agresiva con los silicatos y carbonatos. En las reacciones de disolución de estos minerales intervienen los H<sup>+</sup>, y la acidez disminuye. Por ejemplo:



Si el agua permanece en el suelo, siempre hay CO<sub>2</sub> presente y recupera, mediante la reacción (2), la acidez que ha consumido en la alteración. Esto mantendrá su agresividad mientras permanezca en el suelo, pero si ya ha llegado a un acuífero, en el medio saturado normalmente no hay aportes de acidez, luego el agua se hace básica y pierde su capacidad de disolver carbonatos y alterar silicatos.

## Evolución en los acuíferos

---

Desde que el agua alcanza la superficie freática más próxima hasta que sale al exterior en un río, manantial o captación, pueden transcurrir unos días o miles de años, y el recorrido puede ser de unos metros o de varios kilómetros. Por tanto, la evolución química del agua dependerá de los minerales con los que entre en contacto y de la duración de dicho contacto, que a su vez depende de la velocidad del flujo subterráneo.

Como norma general, a mayor tiempo de permanencia en el terreno, mayor será la salinidad del agua. Esto es relativo: un agua que permanezca unas horas en contacto con cloruro sódico será más salina que otra que esté muchos años en contacto con cuarzo. También veremos circunstancias en las que alguna de las sustancias disueltas en el agua no aumentan sino que disminuyen.

Hay otros aspectos obvios: si atraviesa yesos se obtendrán SO<sub>4</sub><sup>=</sup> y Ca<sup>++</sup>, si encuentra niveles salinos, con sales cloruradas adquirirá Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup>; y si atraviesa formaciones calizas adquirirá HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Ca<sup>++</sup>. En los casos citados hablaríamos, respectivamente, de aguas *sulfatadas cálcicas*, *cloruradas sódicas* y *bicarbonatadas cálcicas*.<sup>1</sup>

Aunque las reacciones y procesos químicos que se desarrollan son muy variados, como norma general, se observa que las aguas subterráneas con menor tiempo de permanencia en

---

<sup>1</sup> En el tercer ejemplo citado, el más frecuente de los tres, aunque la composición de la caliza es CO<sub>3</sub>Ca, el CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> predomina sobre el CO<sub>3</sub><sup>=</sup> debido a que a pH normal, la mayor parte del CO<sub>3</sub><sup>=</sup> se transforma en CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> mediante la reacción siguiente: CO<sub>3</sub><sup>=</sup> + H<sup>+</sup> == CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>

el subsuelo son generalmente bicarbonatadas. Después predomina el sulfato, y las aguas más salinas son cloruradas. Esta evolución se denomina *secuencia de Chevotareb*<sup>2</sup>:

	...➔ Recorrido y tiempo de permanencia en el acuífero - ...➔
Aniones predominantes:	$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_3^- \text{ y } \text{SO}_4^{=}$ $\rightarrow \text{SO}_4^{=}$ $\rightarrow \text{SO}_4^{=-}$ y $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^-$
	...➔ Aumento de la salinidad ...➔

En la composición catiónica la secuencia análoga sería :  $\text{Ca}^{++} \rightarrow \text{Mg}^{++} \rightarrow \text{Na}^+$ , pero no es tan clara y es mayor el número de excepciones.

Esta secuencia se debe a dos causas: **solubilidad** y **abundancia** en el subsuelo de las distintas sales.

Ya indicábamos más arriba que la salinidad aumentaba progresivamente con el tiempo de permanencia del agua en el terreno. El agua disuelve o altera los minerales que encuentra (si tiene tiempo suficiente para ello) hasta que se alcanza el tope marcado por la constante de equilibrio correspondiente. Ya no disolverá más ese mineral, continuará disolviendo otros minerales con una constante más elevada hasta que de nuevo se alcance el equilibrio. Y así sucesivamente.

La **solubilidad** de los carbonatos es mucho más baja que la de los sulfatos, que, a su vez, son menos solubles que los cloruros. Por tanto, primero se alcanza el tope para los bicarbonatos, después (raramente) para los sulfatos, y finalmente (casi nunca: la solubilidad es muy elevada) para los cloruros. Un litro de agua puede llegar a disolver 2100 mg/L de  $\text{SO}_4^{=}$ , mientras que puede alcanzar 360.000 mg./L de  $\text{Cl}^-$ .

El segundo factor citado, la **abundancia**, se refiere a la diferente probabilidad que existe de que un agua encuentre minerales que le aporten bicarbonatos, sulfatos o cloruros. Si un agua estuviera en contacto simultáneamente desde su infiltración con minerales que le aportaran todos estos iones, no se produciría la *secuencia de Chevotareb*, sino que desde el primer momento, las aguas serían cloruradas, puesto que son las sales más solubles. Pero en la realidad, la disponibilidad de las distintas sales es así: siempre existe un aporte de bicarbonatos (el  $\text{CO}_2$  del suelo, cuando no existan sales carbonatadas, normalmente calcita, también muy abundante). En segundo lugar, los yesos (sulfato cálcico) son relativamente frecuentes en series sedimentarias. Y, finalmente, las sales cloruradas son las menos abundantes.

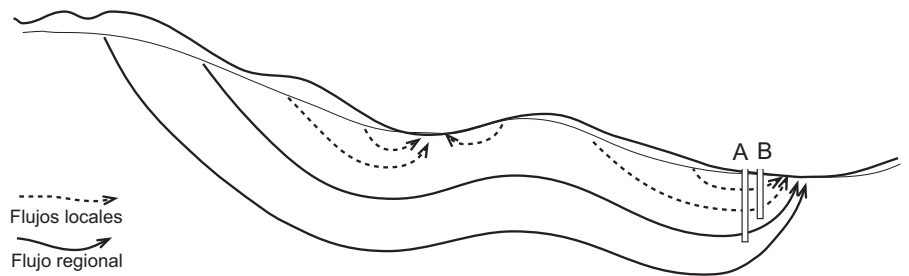
La secuencia de Chevotareb nos hace pensar en un proceso lineal: el agua al principio de su viaje es bicarbonatada; a medio viaje, sulfatada; al final, clorurada. Aunque esto es cierto para una gota de agua determinada, la distribución de la geoquímica del agua en el subsuelo de una región está mejor descrita por el esquema trazado por Domenico (1972, citado en Freeze y Cherry, 1979). En las grandes cuencas sedimentarias, distingue tres zonas en profundidad:

<sup>2</sup> Chevotareb (1955, citado por doquier, por ej.: Kehew, 2001, p.289) estudió miles de análisis procedentes de diversas litologías de Australia.

Una zona superior, con flujo activo, generalmente con recorridos cortos y tiempos de permanencia de años o decenas de años. Aguas bicarbonatadas y poco salinas.

Una zona intermedia, con flujo menos activo, recorridos más largos y tiempos de permanencia de cientos a miles de años. Aguas más salinas y el anión predominante será el sulfato.

Una zona inferior, con flujo muy lento, cuando no estancado, largos recorridos y tiempos de miles a millones de años. La salinidad es elevada y el agua es clorurada



Esto explica que en una misma área pueden extraerse aguas de composiciones muy distintas aunque la litología sea relativamente homogénea: vemos en la figura que el sondeo A capta un flujo regional mientras que el sondeo B intercepta un flujo local, de modo que su química puede ser muy diferente.

### Efecto ión común

Se produce con mucha frecuencia cuando un agua que ha alcanzado el equilibrio respecto a una sal, encuentra otra diferente con un ión en común con la anterior.

Es mejor explicarlo con un **ejemplo**:

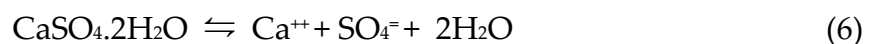
Un agua subterránea pasa de una formación caliza a una de yesos. Al salir de las calizas ya había alcanzado el equilibrio, de modo que se cumplía el siguiente producto:



Si ese agua no contenía  $SO_4^{=}$ , al encontrar yeso, el producto de actividades iónicas será inferior a la constante de equilibrio del yeso:

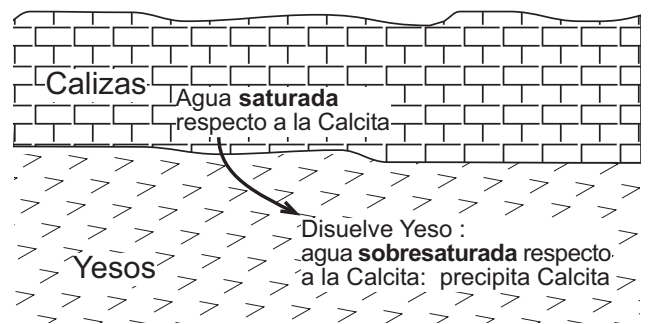


Por lo que comenzará a disolver este mineral:



Esto provoca la entrada de  $SO_4^{=}$  y de  $Ca^{++}$ , y este nuevo  $Ca^{++}$  hace que el producto de actividades de la ecuación (4) rebase el valor de la constante, produciéndose la precipitación de la Calcita.

En este ejemplo, el ión común entre ambas sales es el  $Ca^{++}$ .

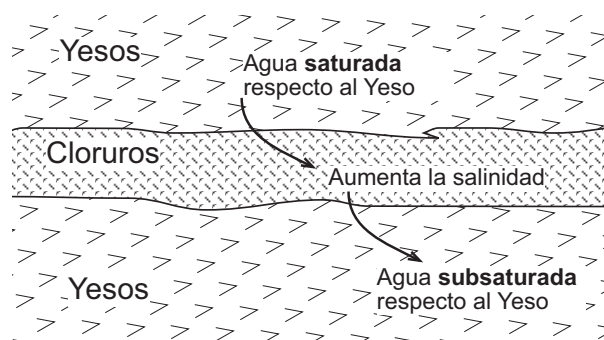


## Efecto de la fuerza iónica (o Efecto salino)

El agua de mar puede disolver más yeso que el agua destilada. Esta aparente paradoja es posible porque los iones contenidos en el agua de mar no coinciden con los liberados en la disolución del yeso.

Este mismo fenómeno es considerado habitualmente a lo largo del flujo subterráneo: Al aumentar la salinidad de un agua, ésta disuelve mayor cantidad de una sustancia siempre que no existan iones comunes entre los contenidos previamente en el agua y los que está disolviendo ahora.

Veamos un ejemplo: un agua subterránea está circulando a través de yesos y ha tenido tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, es decir: que cuando el producto  $(SO_4^{=}).(Ca^{++})=10^{-4,5}$ , ya no puede disolver más yeso. Supongamos que posteriormente atraviesa un nivel de cloruros (halita, silvina) para pasar de nuevo a yesos. Cuando esto suceda, de nuevo podrá disolver más yeso.



La explicación es muy simple: cuando se alcanza el equilibrio por primera vez, ya hemos visto que se cumple que:

$$(SO_4^{=}).(Ca^{++}) = 10^{-4,5} \quad (7)$$

Pero, en realidad, no es el producto de dos factores, sino de cuatro el que ha alcanzado un límite: el valor de la constante de equilibrio:

$$[SO_4^{=}].\gamma_{SO_4^{=}} [Ca^{++}].\gamma_{Ca^{++}} = 10^{-4,5} \quad (8)$$

donde:  $(SO_4^{=})$ ,  $(Ca^{++})$  : actividades

$[SO_4^{=}]$ ,  $[Ca^{++}]$ : concentraciones

$\gamma_{SO_4^{=}}$ ,  $\gamma_{Ca^{++}}$ : coeficientes de actividad

Supongamos que la fuerza iónica es de  $2 \cdot 10^{-2}$ . Esto implica que los coeficientes de actividad de ambos iones son de 0,58. Por tanto, lo que se está cumpliendo en el equilibrio es:

$$[SO_4^{=}].0,58.[Ca^{++}].0,58 = 10^{-4,5} \quad (9)$$

Cuando el agua disuelve NaCl o KCl aumenta la fuerza iónica, supongamos que hasta  $10^{-1}$ . Para esa fuerza iónica disminuye la actividad de los iones hasta 0,38, de modo que el producto anterior resulta:

$$[SO_4^{=}].0,38.[Ca^{++}].0,38 < 10^{-4,5} \quad (10)$$

El equilibrio se ha roto, el agua ha pasado de estar saturada respecto al yeso a estar subsaturada, por lo que puede disolver más yeso hasta alcanzar un nuevo equilibrio.

## Adsorción. Intercambio catiónico en arcillas

Las superficies de los sólidos pueden estar cargadas eléctricamente por varias razones:

- Valencias insatisfechas en los bordes de la estructura cristalina

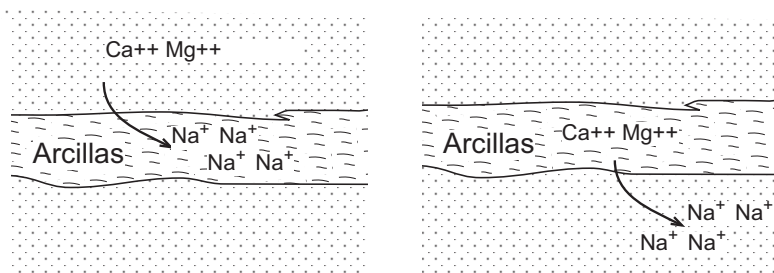
- Sustituciones atómicas dentro de la estructura de las arcillas ( por ejemplo, Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup>)

Esto se presenta en diversos minerales, pero presentan especial interés las cargas negativas en la superficie de las arcillas. Estas cargas negativas atraen cationes, en una capa interior, fija y en una capa exterior, difusa, en equilibrio dinámico con la solución.

Este proceso de adsorción en arcillas es el origen de dos fenómenos importantes: el intercambio catiónico y el efecto membrana.

Los cationes adsorbidos no están fuertemente unidos, incluso los de la capa interior pueden llegar a intercambiarse con otros cationes de la solución.

El cambio se producirá cuando un catión en el agua tenga mas fuerza de adsorción y desplace a otros que estaban adheridos a la arcilla: Los divalentes son adsorbidos mas fuertemente que los monovalentes, y dentro de cada grupo, mas fuerza los de menor radio iónico hidratado (a igualdad de carga, el más pequeño tendrá más carga por unidad de superficie) . La secuencia de mayor a menor fuerza es:

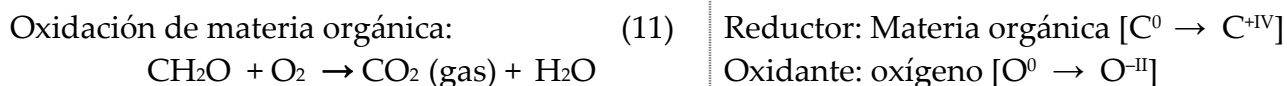


## Procesos de oxidación-reducción

En la evolución geoquímica de las aguas subterráneas son muy importantes los procesos de oxidación-reducción, especialmente en casos de contaminación. (Ver los fundamentos de las reacciones de oxidación-reducción en el tema *Procesos químicos en el agua subterránea*).

La idea general es que el agua lleva sustancias oxidantes y el terreno dispone de los reductores, por lo que a medida que el agua avanza, primero a través del suelo y finalmente en los acuíferos, a lo largo de su recorrido en el flujo regional, se va haciendo más y más reductora.

El agua de lluvia es fuertemente oxidante por el O<sub>2</sub> de la atmósfera que contiene. Al infiltrarse en el suelo puede encontrar materia orgánica, reductor, y se produce esta reacción <sup>3</sup>:



<sup>3</sup> La materia orgánica, presente como múltiples y complejos compuestos, se representa abreviadamente como CH<sub>2</sub>O. Esa es la fórmula del formaldehído, pero se utiliza como representativa de la materia orgánica en general; concretamente los azúcares tienen fórmulas del tipo n[CH<sub>2</sub>O]: por ejemplo, la glucosa y la fructosa tienen la composición de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, aunque con diferentes estructuras. La celulosa y el almidón, en las plantas, o el glucógeno, en los animales, están formados por la unión de varias moléculas de glucosa.

A lo largo de su recorrido subterráneo, el agua va participando en muchas otras reacciones de oxidación-reducción perdiendo progresivamente su carácter oxidante, haciéndose cada vez más reductora. Los oxidantes aportados por el agua son primero el oxígeno, y cuando éste se agota se comportan como oxidantes los sulfatos y nitratos.

**Otras reacciones en las que interviene el oxígeno como oxidante son:**

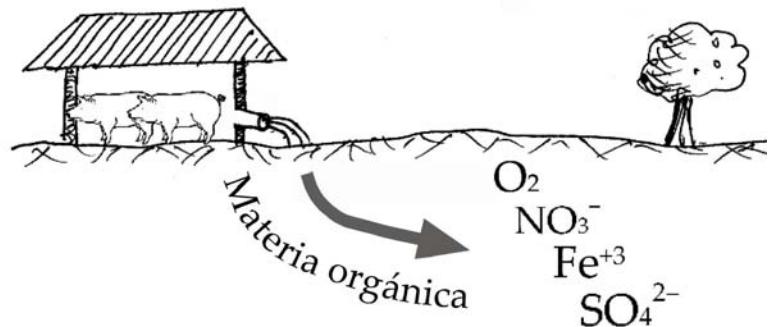
Oxidación del Fe(II): $4 \text{Fe}^{+2} + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{Fe}^{+3} + 2 \text{H}_2\text{O}$	(12)	Reductor: Hierro [ $\text{Fe}^{+II} \rightarrow \text{Fe}^{+III}$ ] Oxidante: oxígeno [ $\text{O}^0 \rightarrow \text{O}^{-II}$ ]
Nitrificación: $\frac{1}{2} \text{NH}_4^+ + \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	(13)	Reductor: Amonio [ $\text{N}^{-V} \rightarrow \text{N}^{+V}$ ] Oxidante: oxígeno [ $\text{O}^0 \rightarrow \text{O}^{-II}$ ]
Oxidación de pirita: $4 \text{FeS}_2 + 15 \text{O}_2 + 14 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 8 \text{SO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+$	(14)	Reductor: Pirita [ $\text{Fe}^{+II} \rightarrow \text{Fe}^{+III}$ , $\text{S}^{-I} \rightarrow \text{S}^{+VI}$ ] Oxidante: Oxígeno [ $\text{O}^0 \rightarrow \text{O}^{-II}$ ]

Cuando ya no hay oxígeno disponible, **funcionan como oxidantes otras sustancias** presentes en el agua (nitratos, sulfatos) o minerales presentes (hidróxido férrico)<sup>4</sup>:

Desnitrificación: $5 \text{CH}_2\text{O} + 4 \text{NO}_3^- \rightarrow 2 \text{N}_2 + 5 \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	(15)	Reductor: Materia orgánica [ $\text{C}^0 \rightarrow \text{C}^{+IV}$ ] Oxidante: Nitrógeno [ $\text{N}^{+V} \rightarrow \text{N}^0$ ]
Reducción de Fe(III): $\text{CH}_2\text{O} + 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 7 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{Fe}^{+2} + \text{HCO}_3^- + 10 \text{H}_2\text{O}$	(16)	Reductor: Materia orgánica [ $\text{C}^0 \rightarrow \text{C}^{+IV}$ ] Oxidante: Hierro [ $\text{Fe}^{+III} \rightarrow \text{Fe}^{+II}$ ]
Reducción de sulfatos: $2 \text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + 2 \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	(17)	Reductor: Materia orgánica [ $\text{C}^0 \rightarrow \text{C}^{+IV}$ ] Oxidante: Sulfato [ $\text{S}^{+IV} \rightarrow \text{S}^{-II}$ ]

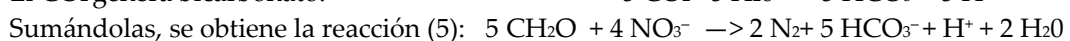
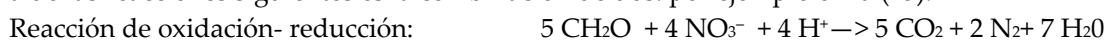
En todas las reacciones el número de  $e^-$  que unos ganan es igual al número de  $e^-$  que pierden otros.

Cada una de estas reacciones, si se alcanza y se mantiene el equilibrio químico, da lugar a un determinado *pe*. Por ejemplo, en la reacción (11), mientras haya un aporte ilimitado de materia orgánica y de oxígeno, se mantendrá constante el *pe* del agua ( $pe = +13,8$  a  $\text{pH} = 7$ ). Eso se denomina "tampón redox" (*redox buffering*).



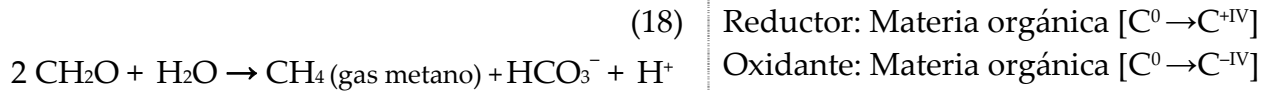
Si el oxígeno se agota, la materia orgánica buscará al siguiente oxidante con mayor disposición de tomar sus  $e^-$ , que sería probablemente el nitrato, y se produciría la reacción (15); mientras exista  $\text{NO}_3^-$  el *pe* del

<sup>4</sup> Alguna de las reacciones siguientes es la combinación de dos: por ejemplo en la (15):

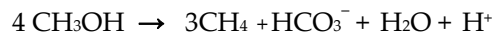


agua se estabiliza de nuevo, en un valor más bajo, hasta que se acabe el nitrato. Entonces la materia orgánica comenzará a entregar sus electrones al siguiente oxidante, que si está presente, será el  $\text{Fe}^{+3}$  (sólido, en forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), y cuando éste se termine, será el sulfato el que sea reducido por la materia orgánica, reacción (17), y de nuevo el *pe* se estabiliza más abajo ( $pe = -4$ ), el medio ya es muy reductor.

Tras producirse la reducción de sulfatos, si aún existe materia orgánica, ésta actúa a la vez como oxidante y reductor, dando lugar a la metanogénesis:



La metanogénesis es un proceso complejo, y las reacciones (18) son una simplificación, depende de la sustancia orgánica que se oxida; por ejemplo, y eligiendo una sustancia muy sencilla: el metanol genera metano de acuerdo con la reacción (Sowers, 2012, p.163):



En general, la descomposición de la materia orgánica tiene un especial interés en los procesos de recuperación de acuíferos contaminados.

Las reacciones de la secuencia mostrada en el proceso de sucesiva reducción del medio { (11)  $\rightarrow$  (15)  $\rightarrow$  (16)  $\rightarrow$  (17)  $\rightarrow$  (18) } tienen en común que la sustancia reductora es la materia orgánica. Otras reacciones redox con distintos reductores (como las reacciones 12, 13, 14) se producirán dentro de esta escala intercaladas con las anteriores, dependiendo del *pe* correspondiente a cada equilibrio.

### Evolución electroquímica

Hemos visto la secuencia de progresiva reducción del agua desde el momento de su infiltración en el suelo. Vamos a considerar ahora la ubicación física de cada estado de oxidación del agua. Esas reacciones pueden tener lugar en el suelo, por debajo del suelo pero antes de llegar a la superficie freática o ya en el acuíferos, en el medio saturado; y en ellos puede ser a poca profundidad o en acuíferos profundos, tras un recorrido y un periodo de permanencia en el subsuelo largos.

Cuando el agua logra atravesar el suelo y la zona no saturada por encima de la superficie freática y cae hacia la superficie freática, donde ya la consideraremos agua subterránea, puede conservar gran parte o nada del poder oxidante que tenía cuando se infiltró. Si el suelo tiene poca materia orgánica y alta permeabilidad (flujo rápido), el agua puede llegar al acuífero con gran parte del oxígeno que contenía el agua de lluvia. En cambio, si se infiltra lentamente a través de un suelo rico en materia orgánica, perderá el oxígeno al atravesar el suelo, eso marcará su comportamiento posterior en el medio saturado.

Es fundamental la existencia de bacterias y sus nutrientes. Muchas de estas reacciones, aunque termodinámicamente deban producirse, sin la presencia de bacterias se producirían a una velocidad muy lenta, la reacción sería inapreciable.

La evolución electroquímica depende también de otros factores:

- De la existencia en los acuíferos de materia orgánica y otros agentes reductores
- De la velocidad del flujo, que determina el tiempo de permanencia del agua en un tramo determinado.



Varias de las reacciones citadas **generan acidez**. Habíamos dicho que el agua se aprovisiona de acidez en el suelo, reacción (2) , y que posteriormente, en el medio saturado, no puede reaprovisionarse de carga ácida a medida que la va gastando en las diversas reacciones de disolución o alteración de los minerales. La excepción a esta regla son las reacciones redox, que sí generan acidez en los acuíferos.

## Bibliografía

---

- APPELO, C. Y POSTMA, D. (1993).- *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, 536 pp.
- CUSTODIO, E. & LLAMAS, M. R. (1983) .- *Hidrología Subterránea*. (2 tomos). Omega, 2350 pp.
- DOMENICO, P.A. Y SCHWARTZ, F. W. (1998).- *Physical and chemical hydrogeology*. Wiley, 502 pp.
- DREVER, J.I. (1997).- *The geochemistry of Natural Waters*. Prentice Hall, 3ª ed. 436 pp.
- FREEZE, R. A. Y J. A. CHERRY (1979).- *Groundwater*. Prentice-Hall, 604 pp.
- KEHEW, A.E. (2001).- *Applied Chemical Hydrogeology*. Prentice Hall, 368 pp.
- LANGMUIR, D. (1997).- *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, 600 pp.
- LLOYD, J.W. Y HEATHCOTE, J.A. (1985).- *Natural Inorganic Hydrochemistry in relation to groundwater*. Claredon Press, 296 pp.
- SOWERS, K.R. (2012).- Methanogenesis. In: *Topics in Ecological and Environmental Microbiology*, (T. Schmidt, M. Schaechter, editores.), pp. 149-172.