

# **1. Composición química de las aguas subterráneas naturales**

## **1.1. Conceptos elementales**

## **1.2. Substancias disueltas en el agua subterránea natural Principales constituyentes químicos**

1.2.1. *Constituyentes mayoritarios*

1.2.2. *Algunos constituyentes minoritarios*

1.2.3. *Características físico-químicas*

## **1.3. Incorporación de los constituyentes a las aguas subterráneas**

1.3.1. *Ambitos de incorporación*

1.3.2. *Mecanismos de incorporación de solutos al agua subterránea*

1.3.3. *Fenómenos modificadores de la composición del agua subterránea*

## **1.4. Presentación gráfica de análisis químicos**

## **1.5. Clasificación de aguas**

# **1. LA COMPOSICION QUIMICA DE LAS AGUAS SUBTERRANEAS NATURALES**

## **1.1. CONCEPTOS ELEMENTALES**

La composición de un agua puede contemplarse desde diferentes puntos de vista: químico, bacteriológico, isotópico, etc. En lo que sigue se hará referencia exclusiva a la composición química entendiendo por tal el conjunto de sustancias (generalmente inorgánicas) incorporadas al agua por procesos naturales. Las sustancias orgánicas disueltas en agua, aunque frecuentes, aparecen en concentraciones por lo común mucho menores que los constituyentes inorgánicos.

La composición química del agua subterránea natural se define a partir de los análisis de muestras recogidas adecuadamente y se cuantifica por medio de la concentración de cada constituyente analizado. Aunque son más de 60 los constituyentes y propiedades del agua subterránea natural que pueden encontrarse cuantificados en análisis químicos, por lo general y en estudios convencionales, sólo se determinan entre 10 y 20 parámetros fundamentales.

La incorporación de los constituyentes al agua, en variedad y concentraciones diferentes, es posible debido a su elevado poder disolvente y a sus propiedades de combinación. Esta incorporación de sustancias al agua comienza incluso antes de que se incorpore al sistema de flujo subterráneo propio de cada acuífero. Gases, aerosoles, polvo y sales diversas, presentes en la atmósfera, reaccionan con el agua marcando el primer esbozo del quimismo del agua de infiltración

Una vez infiltrada —con unas características químicas definidas, originadas en la atmósfera o en la superficie del terreno por evapotranspiración— el agua puede sufrir modificaciones drásticas en su composición como consecuencia de un conjunto de interacciones físicas, químicas y biológicas complejas con el medio.

Los factores que condicionan entonces la composición del agua subterránea natural son múltiples. Entre ellos cabe citar: naturaleza y disposición espacial de los materiales con los que el agua entra en contacto, superficie y duración del contacto, temperatura, presión, existencia de gases, grado de saturación del agua en relación con las distintas sustancias incorporables, etc. etc.

Aunque la composición media del agua subterránea suele considerarse invariable en un acuífero o porción del mismo, no debe olvidarse que las interacciones agua-medio, que determinan dicha composición, son procesos dinámicos que se desarrollan, a ritmo diverso, tanto en el espacio como en el tiempo. En consecuencia, la composición del agua subterránea natural debe contemplarse con la perspectiva de su posible variación espacio-temporal. Una composición

química concreta, por lo tanto, no queda completamente definida si no se refiere a un lugar y momento determinados.

Como consecuencia de su composición y de acciones naturales externas, el agua presenta una serie de características fisicoquímicas que, junto con sus constituyentes, se analizan en los párrafos que siguen.

## 1.2. SUBSTANCIAS DISUELTAS EN EL AGUA SUBTERRANEA NATURAL. PRINCIPALES CONSTITUYENTES QUIMICOS.

A pesar de la gran variabilidad de los elementos presentes en el agua subterránea y de la de sus concentraciones, éstos han sido clasificados, completando la clasificación de Freeze and Cherry (1979), por su frecuencia de aparición y valor de concentración decrecientes, en:

- Constituyentes mayoritarios o fundamentales  
Aniones:  $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .  
Cationes:  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .  
Otros:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SiO}_4\text{H}_4$  ó  $\text{SiO}_2$ .
- Constituyentes minoritarios o secundarios  
Aniones:  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^-$ .  
Cationes:  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ .
- Constituyentes traza:  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ , etc.

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que en condiciones particulares un constituyente minoritario puede alcanzar rangos de concentración que permitan incluirlo dentro de los mayoritarios.

En un agua natural dulce estos constituyentes aparecen por lo general en forma iónica (sales casi totalmente disociadas). Con menor frecuencia se presentan en forma molecular, parcialmente disociadas o como iones complejos de sustancias orgánicas o inorgánicas.

A continuación se hace una breve exposición de la características principales de los constituyentes más significativos.

### 1.2.1. Constituyentes mayoritarios

- \* Anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ), Bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) y Carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

El anhídrido carbónico disuelto en agua y los diversos compuestos que forma en ella juegan un papel importantísimo en la química del agua. El anhídrido carbónico se disuelve en el agua en función de su presión parcial ( $\text{PCO}_2$ ). Una parte permanece en disolución en forma de gas mientras otra reacciona con el agua para dar ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) que se disocia parcialmente para dar iones carbonato y bicarbonato.

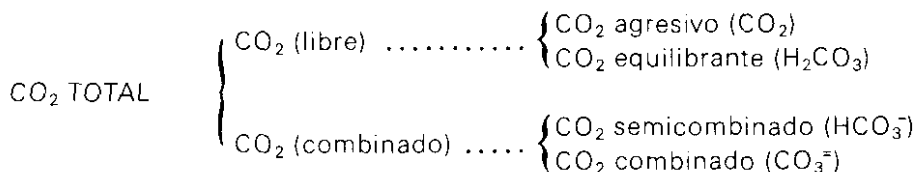
El  $\text{CO}_2$  disuelto en agua procede fundamentalmente de la zona edáfica (respiración de organismos y descomposición de la materia orgánica) en la que alcanza presiones parciales del orden de  $10^{-1}$  a  $10^{-3}$  bar. (0,0003 bar en la atmósfera exterior).

La disolución de calizas y dolomías, potenciada por el aporte de  $\text{CO}_2$  y/o ácidos orgánicos o inorgánicos, es otra de las fuentes principales de carbonatos y bicarbonatos. Aunque con velocidades de incorporación al agua mucho menores, la hidrólisis de silicatos es otro de los mecanismos que da lugar a la formación de estos iones.

En aguas con pH inferior a 8.3 —la mayoría de las aguas subterráneas naturales— la especie carbonatada dominante es el ión bicarbonato. En estas aguas la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  suele variar entre 50 y 400 mg/l aunque puede alcanzar valores de hasta 800 mg/l. Concentraciones de hasta 1000 mg/l. de  $\text{HCO}_3^-$  pueden encontrarse en aguas pobres en  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  o en las que se producen fenómenos de liberación de  $\text{CO}_2$  (p.e. reducción de sulfatos) en el acuífero.

En el cuadro siguiente se esquematizan las formas en que puede encontrarse el  $\text{CO}_2$  que se disuelve en agua.

#### FORMAS DE $\text{CO}_2$ DISUELTO EN AGUA



#### \* Cloruros ( $\text{Cl}^-$ )

Si se exceptúan las evaporitas y rocas de origen marino, las rocas por lo común presentan escasa proporción de cloruros. Sin embargo, dada la elevada solubilidad de sus sales, éstos pasan rápidamente a la fase acuosa pudiendo alcanzar concentraciones muy altas.

El agua de lluvia puede ser una fuente importante de ión  $\text{Cl}^-$ , especialmente en zonas próximas a la costa. La concentración de  $\text{Cl}^-$  en el agua de lluvia disminuye rápidamente tierra adentro.

El ión  $\text{Cl}^-$  no forma sales de baja solubilidad, no se oxida ni se reduce en aguas naturales, no es adsorbido significativamente ni entra a formar parte de procesos bioquímicos, lo que le da un carácter de trazador casi ideal.

La concentración de  $\text{Cl}^-$  en aguas subterráneas es muy variable, desde menos de 10 mg/l a más de 2.000 ó 3.000 mg/l. En salmueras naturales, próximas a la saturación de  $\text{NaCl}$ , puede llegar a casi 200.000 mg/l (Hem, 1971). El agua de mar contiene alrededor de 20.000 mg/l de  $\text{Cl}^-$ . El rango de concentración usual en las aguas naturales subterráneas españolas se mantiene por debajo de los 100 mg/l, encontrándose los valores más frecuentes entre 20 y 60 mg/l.

#### \* Sulfatos ( $\text{SO}_4^{--}$ )

El ión sulfato procede del lavado de terrenos formados en ambiente marino, de la oxidación de sulfuros que se encuentran ampliamente distribuidos en rocas ígneas y sedimentarias, de la descomposición de sustancias orgánicas, etc. Sin embargo, la disolución de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) y otros tipos de sulfatos dispersos en el terreno, representa frecuentemente el aporte cuantitativamente más significativo de este ión a las aguas subterráneas.

El comportamiento del ión  $\text{SO}_4^{--}$  puede desviarse significativamente del teórico predecible en base a los principios de su disolución, por su tendencia a formar iones complejos con  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$  y a incorporarse a procesos biológicos.

El ión sulfato está sometido a procesos de reducción especialmente en presencia de bacterias y de materia orgánica. En ambientes reductores, a pH menor que 7, la forma reducida estable es el  $\text{H}_2\text{S}$  mientras que en soluciones alcalinas predomina el ión  $\text{HS}^-$ .

La mayoría de las aguas subterráneas sulfurosas presentan contenidos apreciables de  $\text{HS}^-$  ó  $\text{H}_2\text{S}$  que, incluso a concentración muy baja, confieren al agua el típico olor a huevos podridos.

En aguas dulces la concentración normal de  $\text{SO}_4^{2-}$  puede variar entre 2 y 150 mg/l. En aguas salinas, asociado al  $\text{Ca}^{++}$ , puede llegar a 5.000 mg/l; asociado con  $\text{Mg}^{++}$  y  $\text{Na}^+$ , en salmueras, puede alcanzar hasta 200.000 mg/l.

• Iones Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y Amonio ( $\text{NH}_4^+$ )

Los compuestos nitrogenados presentes en las aguas naturales están íntimamente relacionados con el ciclo del nitrógeno. La mayor parte del nitrógeno aparece en forma gaseosa en la atmósfera (78% en volumen); en forma oxidada constituye una relativamente importante fracción en los suelos y sustancias orgánicas (tejidos de animales o vegetales que lo extraen de la atmósfera para su metabolismo). En las rocas, sin embargo, sólo se presenta como elemento minoritario.

El nitrógeno puede aparecer en forma de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  y, por oxidación, estas formas reducidas pueden transformarse en  $\text{N}_2$  (gas) y, finalmente, en  $\text{NO}_3^-$  que es la forma más usual y estable en que el nitrógeno se presenta en las aguas subterráneas. Los procesos de oxidación-reducción de las especies nitrogenadas en el agua están influenciados por fenómenos biológicos y, en consecuencia, los productos finales dependerán del número y tipo de organismos que intervengan en ellos.

Generalmente el  $\text{NH}_4^+$ , o el amoniaco libre,  $\text{NH}_3$ , aparecen sólo como trazas en aguas subterráneas naturales, aumentando su concentración cuando el medio es fuertemente reductor. Este compuesto es el producto final de la reducción de sustancias orgánicas o inorgánicas nitrogenadas que naturalmente se incorporan al agua subterránea.

Dado que la presencia de amonio favorece la multiplicación microbiana su detección en cantidad significativa en el agua se considera como indicación de contaminación reciente probable.

El ión nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) puede estar presente en las aguas bien como consecuencia de la oxidación del  $\text{NH}_3$  o como resultado de la reducción, microbiana o no, de los nitratos. Su presencia en el agua ha de considerarse como un indicio fundado de una posible contaminación reciente (dada su inestabilidad) y, tal vez, de la impotabilidad del agua debida a la toxicidad de este ión, consecuencia de su acción metahemoglobizante o hipotensiva.

No obstante, la sola presencia de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NH}_4^+$  en el agua subterránea no debe ser considerada como resultado de una contaminación sin analizar las posibles causas de su presencia dado que en un acuífero las condiciones de oxidación no son siempre favorables y estos iones, incorporados de manera natural al acuífero, pueden mantenerse durante cierto tiempo en equilibrio con su forma oxidada, el  $\text{NO}_3^-$ .

Los nitratos pueden estar presentes en las aguas subterráneas bien como resultado de la disolución de rocas que los contengan, lo que ocurre raramente, bien por la oxidación bacteriana de materia orgánica. Su concentración en aguas subterráneas no contaminadas varía ampliamente aunque no suele sobrepasar los 10 mg/l.

El origen de los nitratos en las aguas subterráneas no siempre es claro. Son relativamente estables pero pueden ser fijados por el terreno o ser reducidos a  $\text{N}_2$  ó  $\text{NH}_4^+$  en ambientes reductores. A menudo son indicadores de contaminación alcanzando entonces elevadas concentraciones y presentando, por regla general, una estratificación clara con predominio de las concentraciones más elevadas en la parte superior de los acuíferos libres.

El tipo de contaminación a que es debida su presencia en el agua subterránea está relacionado con las actividades urbanas, industriales y ganaderas y muy frecuentemente, con carácter no puntual, con las prácticas de abonados intensivos inadecuados con compuestos nitrogenados ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_4$  ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>,  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , etc.).

Puesto que las plantas sólo pueden aprovechar el nitrógeno en forma de nitratos, el tipo de fertilizante aplicado condiciona la proporción de nitrógeno utilizable por las mismas y, en consecuencia, la cantidad no aprovechada por ellas que se infiltra hacia el acuífero. La concentración de nitrato en el agua de infiltración depende, pues, del tipo de fertilizante y, además, de la frecuencia, cantidad y modo de aplicación así como del nitrógeno orgánico o inorgánico ya existente en el suelo, así como de su permeabilidad, grado de humedad, etc.

El problema de la contaminación por nitratos, como se señala en el apartado correspondiente (3.2.2.) y en toda la segunda parte de este informe, es de magnitud creciente en España y está alcanzando niveles de intensidad y extensión tales que se hace imprescindible la puesta en práctica de medidas efectivas que palién la situación y la reduzcan a límites razonables compatibles con el desarrollo agrícola del país.

#### \* Ión Calcio ( $\text{Ca}^{++}$ )

El calcio suele ser el catión principal en la mayoría de las aguas naturales debido a su amplia difusión en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. En rocas ígneas aparece como constituyente esencial de los silicatos, especialmente en el grupo de las plagioclasas. En rocas sedimentarias aparece fundamentalmente en forma de carbonato:  $\text{CaCO}_3$  (calcita y aragonito),  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (dolomita) o de sulfato:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (yeso) o  $\text{CaSO}_4$  (anhidrita).

Los controles de la concentración de  $\text{Ca}^{++}$  en el agua subterránea pueden resumirse en tres: equilibrio carbonático, aporte de  $\text{H}^+$  (función del aporte de  $\text{CO}_2$ ) e intercambio iónico. Los dos primeros, íntimamente relacionados entre sí, limitan la concentración de  $\text{Ca}^{++}$  a la correspondiente a las condiciones de equilibrio en función de  $\text{PCO}_2$ , pH,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ . El intercambio iónico entre el  $\text{Ca}^{++}$  y otros cationes ( $\text{Na}^+$  fundamentalmente), retenidos en la superficie de minerales con los que entra en contacto el agua, se potencia notablemente en terrenos arcillosos de baja permeabilidad.

La concentración de  $\text{Ca}^{++}$  varía ampliamente en las aguas subterráneas. Concentraciones entre 10 y 250 mg/l. son frecuentes en aguas dulces mientras que en aguas de terrenos yesíferos pueden llegar a 600 mg/l. y en salmueras de  $\text{CaCl}_2$  hasta 50.000 mg/l.

#### \* Ión Magnesio ( $\text{Mg}^{++}$ )

El magnesio, menos abundante que el  $\text{Ca}^{++}$  en las aguas naturales, procede de la disolución de rocas carbonatadas (dolomías y calizas magnesianas), evaporitas y de la alteración de silicatos ferromagnesianos, así como de agua marina.

La solubilidad de la magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) en las aguas subterráneas naturales es mayor que la de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) por lo que, en condiciones normales, el  $\text{MgCO}_3$  no precipita directamente de la disolución de modo que, para un período dilatado de tiempo, puede producirse cierto grado de sobresaturación respecto a los diferentes carbonatos magnésicos.

Los procesos de intercambio iónico influyen también en las concentraciones de  $\text{Mg}^{++}$  en aguas subterráneas. En ellas el  $\text{Mg}^{++}$  es retenido con preferencia al  $\text{Ca}^{++}$  en suelos y rocas.

En aguas dulces naturales el contenido en ión  $\text{Mg}^{++}$  no suele sobrepasar 40 mg/l. En terrenos calcáreos pueden rebasarse a veces 100 mg/l. y en terrenos evaporíticos pueden alcanzarse valores de 1.000 mg/l.

#### \* Ión Sodio ( $\text{Na}^+$ )

El sodio es liberado por la meteorización de silicatos tipo albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) y la disolución de rocas sedimentarias de origen marino y depósitos evaporíticos en que se presenta fundamentalmente como  $\text{NaCl}$ .

Una fuente importante de  $\text{Na}^+$  la constituyen los aportes de agua marina en regiones costeras, tanto por fenómenos de intrusión en acuíferos costeros como por infiltración del agua de lluvia a la que se incorpora desde el mar.

Las sales de  $\text{Na}^+$  son altamente solubles y tienden a permanecer en solución ya que no se producen entre ellas reacciones de precipitación como ocurre en el caso del  $\text{Ca}^{++}$ . Sin embargo, el  $\text{Na}^+$  puede ser adsorbido en arcillas de elevada capacidad de cambio catiónico y puede ser intercambiado por  $\text{Ca}^{++}$  provocando una disminución de la dureza de las aguas (ablandamiento natural).

La presencia de sodio en cantidades elevadas es muy perjudicial para la agricultura ya que tiende a impermeabilizar los suelos, especialmente en zonas de drenaje deficiente; la presencia de  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  atenúa este efecto.

La concentración de  $\text{Na}^+$  en aguas naturales es muy variable, pudiendo alcanzar hasta 120.000 mg/l. en zonas evaporíticas; sin embargo, raramente sobrepasa 100 ó 150 mg/l. en aguas dulces normales.

#### \* Ión Potasio ( $\text{K}^+$ )

Procede de la meteorización de feldspatos y ocasionalmente de la solubilización de depósitos de evaporitas, en particular de sales tipo silvina ( $\text{KCl}$ ) o carnalita ( $\text{KCl Mg Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

El potasio tiende a ser fijado irreversiblemente en procesos de formación de arcillas y de adsorción en las superficies de minerales con alta capacidad de intercambio iónico; por ello su concentración en aguas subterráneas naturales es generalmente mucho menor que la del  $\text{Na}^+$  a pesar de que su contenido en las rocas es por lo común ligeramente inferior a la del  $\text{Na}^+$ .

En aguas subterráneas el contenido  $\text{K}^+$  no suele sobrepasar 10 mg/l. aunque en casos excepcionales pueden alcanzarse 100.000 mg/l. (salmueras). Cantidades de  $\text{K}^+$  por encima de 10 mg/l. pueden, en ocasiones, ser indicio de contaminación por vertidos de aguas residuales.

#### \* Sílice ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ó $\text{SiO}_2$ )

El origen fundamental de la sílice en el agua subterránea debe buscarse en los procesos de hidrólisis de feldspatos y silicatos en general. El cuarzo o la sílice amorfa, por su baja solubilidad fuertemente dependiente de la temperatura, no son fuentes significativas del  $\text{SiO}_2$  del agua subterránea.

Aunque la sílice disuelta suele representarse como  $\text{SiO}_2$ , en la mayoría de las aguas naturales aparece como  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  monomérico que no comienza a disociarse hasta valores de pH superiores a 9, siendo su solubilidad prácticamente independiente del pH hasta dicho valor.

Por lo general la concentración de  $\text{SiO}_2$  en aguas subterráneas sobrepasa 3-8 mg/l. (solubilidad del cuarzo a 25°C) pero en ocasiones puede aproximarse a 100 mg/l. El valor medio, sin embargo, oscila entre 17 y 25 mg/l. (Davis, 1964, citado en Hem, 1971; Mathess, 1982), valor en concordancia con los comúnmente encontrados en aguas subterráneas españolas.

#### \* Oxígeno disuelto

La determinación del oxígeno disuelto es práctica cada vez más frecuente en los análisis químicos de agua. Su importancia deriva del hecho de su capacidad de oxidación de diferentes tipos de constituyentes que se encuentran en forma reducida y de modificar, en consecuencia, la solubilidad de los mismos.

En último término la fuente de oxígeno disuelto en aguas en contacto con el aire es la atmósfera. Una fuente indirecta es también el proceso de fotosíntesis.

El contenido en oxígeno disuelto sirve como indicador de las condiciones bioquímicas del agua en un lugar y momento determinado. Más adelante se comentan algunas propiedades del agua en relación con el oxígeno disuelto. Aunque la convicción generalizada era que el oxígeno disuelto se consumía en procesos de oxidación de materia orgánica en la parte superior de la zona no saturada, existen evidencias, aún no completamente explicadas, de que el contenido en oxígeno disuelto en aguas subterráneas profundas puede ser notable.

La concentración de  $O_2$  normal en aguas subterráneas puede llegar incluso a valores de saturación, variables en función de la presión y la temperatura (13,3 mg/l. a  $10^\circ C$ ; 7,6 mg/l. a  $30^\circ C$ ). Sin embargo las aguas anóxicas son frecuentes.

### 1.2.2. Algunos constituyentes minoritarios

- \* El ión fluoruro ( $F^-$ ) parece estar relacionado con la alteración de rocas plutónicas. Su concentración raramente sobrepasa 2 mg/l. El flúor es esencial para la estructura ósea y dental de los animales superiores y el hombre. En contenidos superiores a 1 mg/l. puede ser nocivo mientras que si no está presente o su concentración es ínfima pueden producirse caries.

- \* El ión bromuro ( $Br^-$ ) se comporta de modo similar al  $Cl^-$  pero es mucho menos abundante. En agua de mar está en concentraciones de 65 mg/l. La relación  $Cl^-/Br^-$  es generalmente mucho mayor en aguas continentales que en el agua del mar.

- \* El ión yoduro ( $I^-$ ) aunque no suele aparecer más que como elemento traza, es esencial para la nutrición humana. Su circulación parece estar notablemente influenciada por procesos bioquímicos. En agua del mar su concentración es de 0,06 mg/l.

- \* El boro (B), a pesar de ser un constituyente minoritario en la mayoría de las aguas, es esencial en pequeñas cantidades para el crecimiento de las plantas. En concentraciones excesivas es perjudicial tanto en los suelos como en las aguas de riego pudiendo ser tóxico para ciertas plantas en concentraciones relativamente bajas. Procede de la alteración de rocas ígneas, gases volcánicos, agua marina —que contiene 4,6 mg/l. de este elemento y desde la que puede vaporizarse—, terrenos evaporíticos y de detergentes.

- \* El fósforo (P) en las aguas naturales parece encontrarse en forma de ortofosfato ( $PO_4^{3-}$ ). Al igual que el nitrato, es un nutriente esencial para las plantas pero se encuentra en concentraciones mucho menores que éste, probablemente por su acusada tendencia a formar iones complejos y compuestos de baja solubilidad con un extenso número de metales y por ser adsorbido por sedimentos hidrolizados, especialmente minerales de la arcilla, en el suelo. Las principales fuentes de fosfatos se asocian a la explotación de rocas ígneas o sedimentarias marinas que contienen este elemento, a la industria de manufacturación de fertilizantes fosfatados, a las aguas residuales de origen urbano (detergentes) o ganadero, etc.

- \* El hierro (Fe) es un elemento esencial para el metabolismo de animales y plantas. En aguas subterráneas suele encontrarse en forma de  $Fe^{++}$  aunque puede presentarse como  $Fe^{+3}$ ,  $FeOH^{+2}$ ,  $FeOH^+$  en función del pH, contenido en oxígeno y dependiendo a menudo del contenido del agua en otros elementos (carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, etc.).

La concentración de este elemento en el agua está controlada por procesos de equilibrio químico como oxidación-reducción, precipitación y disolución de hidróxidos, carbonatos y sulfuros, formación de complejos especialmente con materia orgánica y también por la actividad metabólica de animales y plantas.



Valores de concentración de hierro entre 1 y 10 mg/l. pueden ser comunes aunque aguas con pH entre 6 y 8 pueden presentar concentraciones de hasta 50 mg/l, cuando los bicarbonatos se encuentran por debajo de 61 mg/l. Lo más normal es que se encuentre en concentraciones inferiores a 0,1 mg/l.

- El manganeso (Mn) es esencial para el metabolismo de las plantas. Aunque suele pensarse que su comportamiento es similar al del hierro, existen notables diferencias. Se puede encontrar en forma de  $Mn^{++}$  o en forma de complejo ( $Mn H CO_3^+$ ). Por regla general se encuentra en concentraciones inferiores a las del hierro. En cantidades apreciables produce sabor desagradable en el agua lo que evita a menudo su ingestión en grandes dosis, que podría afectar al sistema nervioso central.

### 1.2.3. Características físicoquímicas

El agua subterránea natural, como consecuencia de su composición química y de acciones naturales externas, presenta una serie de propiedades o características físicoquímicas: color, turbidez, sabor, temperatura, conductividad eléctrica, dureza, etc... Estas propiedades varían en el espacio y en el tiempo.

A continuación se describen las más representativas.

#### 1.— Temperatura

La temperatura del agua subterránea, en un punto y momento determinado, representa un estado de equilibrio entre los "aportes" y las "extracciones" caloríficas en ese punto.

A efectos prácticos, puede considerarse que en los acuíferos existe una "zona neutra", de temperatura constante, por encima de la cual la influencia térmica más significativa es la de las variaciones diarias o estacionales de la temperatura ambiente. Por debajo de esta zona el factor preponderante es el "gradiente geotérmico" o variación de la temperatura con la profundidad que, en áreas continentales, se considera normal cuando es de  $3^{\circ}C/100$  m.

La distribución espacial de temperaturas en un acuífero depende de la conductividad térmica e hidráulica del medio, de la relación longitud/profundidad de la cuenca, configuración del nivel freático, distribución de la temperatura ambiente respecto a las zonas de recarga y descarga, etc.

En cualquier caso, la temperatura de las aguas subterráneas es muy poco variable. Sin embargo, éste es un parámetro importante en lo que se refiere al control del quimismo de las aguas, en particular cuando entre áreas diferentes del acuífero existen notables diferencias de temperatura que pueden influir en la solubilidad de determinadas sustancias p.e.  $CaCO_3$ .

#### 2.— Conductividad, residuo seco y total de sólidos disueltos

Como consecuencia de su contenido iónico, el agua se hace conductora de la electricidad. A medida que la concentración iónica aumenta, aumenta también hasta cierto límite la conductividad (C) o capacidad de un agua para conducir la corriente eléctrica. La unidad de medida de conductividad es el  $\mu S/cm$  (microsiemens/cm) o  $\mu mho/cm$  (micromho/cm), ambas equivalentes.

La variación de temperatura modifica notablemente la conductividad. Para disoluciones diluidas se estima que el aumento de temperatura en  $1^{\circ}C$  se traduce en un aumento de alrededor del 2% en la conductividad.

Se denomina "residuo seco" (RS) a las sustancias que permanecen después de la evaporación de un volumen determinado de agua, generalmente un litro, una vez eliminadas las que hubieran estado en suspensión.

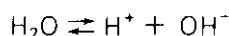
El total de sólidos disueltos (TSD) mide el peso de todas las sustancias disueltas en el agua, sean o no volátiles. Aunque residuo seco y total de sólidos disueltos suelen tomarse como sinónimos, no son exactamente equivalentes debido a los procesos de deshidratación, pérdida de CO<sub>2</sub>, etc. que se producen al calentar el agua, hasta 110°C por lo general, para determinar el residuo seco.

Diversos factores (tipo de ión, grado de disociación, movilidad iónica, etc.) determinan que no exista una relación estrecha entre conductividad y TSD ó RS. En todo caso, se han propuesto diferentes relaciones de proporcionalidad entre estos parámetros. Así TSD = C . A ó C = B . RS, en que A varía entre 0,54 y 0,96 y B entre 1,15 y 1,56; TSD y RS se expresan en mg/l.

Los valores de conductividad de las aguas subterráneas naturales varían considerablemente. Valores normales en aguas dulces oscilan entre 100 y 2000 μS/cm; en salmueras pueden alcanzarse valores de 100 000 μS/cm.

### 3.— pH

Las moléculas de agua se disocian parcialmente según:



reacción para la que se cumple que

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K$$

siendo K una constante que depende de la temperatura y [] actividades o fracciones molares que realmente intervienen en la reacción. Ya que [H<sup>+</sup>] y [OH<sup>-</sup>] son muy pequeñas en relación con [H<sub>2</sub>O] puede tomarse [H<sup>+</sup>] [OH<sup>-</sup>] = K<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10<sup>-14</sup> (a 25°C).

Se define pH = - log [H<sup>+</sup>]. El valor del pH define la acidez de una agua, siendo para aguas neutras pH = 7, para aguas ácidas pH < 7 y para aguas básicas pH > 7.

El pH aumenta con el aumento de temperatura hasta en un 8% por lo que debe referirse a la temperatura de medida in situ.

Por regla general el pH de las aguas naturales se mantiene entre 6,5 y 8, aunque excepcionalmente puede variar entre 3 y 11.

El pH juega un papel importante en muchos procesos químicos y biológicos de las aguas subterráneas naturales (equilibrio carbonatado, procesos redox, etc.). Es fácilmente alterable por lo que su determinación debe hacerse en el momento de la toma de muestra.

### 4.— Alcalinidades TAC y TA

La alcalinidad de un agua determina su capacidad para neutralizar ácidos. Esta capacidad debe definirse, pues, para ciertos rangos de pH. Así la alcalinidad TAC mide la capacidad de neutralización hasta pH = 4,5 y la alcalinidad TA hasta pH = 8,3.

En la mayoría de las aguas naturales la alcalinidad está producida prácticamente por los iones carbonato y bicarbonato aunque, en ocasiones, otros ácidos débiles como el silícico, fosfórico, bórico y ácidos orgánicos pueden contribuir de forma notable al desarrollo de esta propiedad. El valor de TAC está comprendido por lo común entre 100 y 300 mg/l. de CaCO<sub>3</sub> mientras el de TA suele oscilar entre 0 y 10 mg/l. de CaCO<sub>3</sub>.

## 5.— Dureza

La dureza de un agua mide la capacidad de ésta para consumir jabón o producir incrustaciones. Aunque en la reacción con jabón para producir compuestos insolubles pueden intervenir Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Ba, Zn, etc, actualmente la dureza se define en términos de contenido en Ca y Mg (dureza total). Menos utilizados son los términos dureza permanente y dureza temporal que representan la parte de la dureza asociada al  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  y la parte asociada a las especies carbónicas, respectivamente. Al igual que el TA y el TAC la dureza suele expresarse bien en mg/l de  $\text{CaCO}_3$  bien en grados franceses (°F), [ $1^\circ \text{F} = 10 \text{ mg/l de } \text{CaCO}_3$ ], aunque esta última unidad va cayendo en desuso.

La dureza de las aguas subterráneas naturales varía generalmente entre 10 y 300 mg/l de  $\text{CaCO}_3$  pudiendo llegar a 2000 o más.

Las aguas duras son, por lo general, incrustantes en tanto que las blandas suelen ser agresivas.

## 6.— Demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO)

La demanda química de oxígeno mide la capacidad de un agua para consumir oxidantes en procesos químicos (materia orgánica oxidable,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc.). En aguas naturales el valor usual de DQO varía desde 1 a 15 mg/l.

La demanda bioquímica de oxígeno es la cantidad de oxígeno precisa para eliminar, por procesos biológicos aerobios, la materia orgánica contenida en un agua. Suele referirse a un período de cinco días. En aguas subterráneas por lo general la  $\text{DBO}_5$  suele ser inferior a 1 mg/l de  $\text{O}_2$ . En los países anglosajones la demanda bioquímica de oxígeno suele denominarse demanda biológica de oxígeno.

### 1.3. INCORPORACION DE LOS CONSTITUYENTES A LAS AGUAS SUBTERRANEAS

#### 1.3.1. Ambitos de incorporación.

Dentro del ciclo hidrológico pueden distinguirse, a grandes rasgos, tres sistemas o ámbitos en que el agua adquiere y ve modificado su quimismo: atmósfera, zona no saturada y zona saturada.

La atmósfera está constituida por gases ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , vapor de agua,  $\text{CO}_2$ , etc.), aerosoles, polvo atmosférico y sales de diversa procedencia que reaccionan con el agua de lluvia, principal fuente de recarga de los acuíferos, configurando ya el quimismo del agua de infiltración.

En áreas no contaminadas el agua de lluvia presenta por lo general sólo una débil mineralización y una ligera o moderada acidez (pH entre 5 y 6), carácter oxidante y gran capacidad, en consecuencia, de alterar los materiales con lo que entre en contacto.

Situación geográfica, clima, actividad biológica, tipo de suelo, etc., condicionan la composición química del agua de lluvia, tanto en lo que se refiere al tipo de constituyentes como a las concentraciones de éstos.

En la zona no saturada, durante el proceso de infiltración hasta alcanzar el nivel freático, el quimismo del agua sufre modificaciones radicales como consecuencia de las nuevas condiciones a que el agua está sometida. Entre ellas cabe citar:

— Concentración por evapotranspiración.

- Contacto con materiales de acusada capacidad de cesión de elementos solubles al agua al ser hidrolizados.
- Capacidad del suelo para generar gran cantidad de ácidos ( $H_2CO_3$ , ácidos húmicos, etc.).
- Capacidad de la zona edáfica para consumir el oxígeno disuelto en el agua en la oxidación de la materia orgánica.
- Intercambio de gases entre el aire del suelo y el aire exterior.

Tanto si el balance entre precipitación y evapotranspiración es positivo como negativo, el agua que se incorpora a la zona saturada presenta, por efecto de la evapotranspiración, mayor salinidad que el agua de precipitación.

La capacidad del suelo para generar ácidos deriva fundamentalmente de la reacción entre el agua y el  $CO_2$ , producido en la oxidación de la materia orgánica, respiración vegetal y microbiana, reacciones anaerobias de reducción de sulfatos o nitratos, etc. La reacción del  $CO_2$  ( $P_{CO_2} \approx 10^{-3} - 10^{-1} \text{bar}$ ) con el agua produce ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) que es consumido en reacciones de ataque a diversos minerales: calcita, albita, etc., mientras haya aporte continuo de  $CO_2$ .

Todos estos fenómenos modifican notablemente la composición del agua de lluvia que llega a adquirir, en la zona edáfica y no saturada, su configuración casi definitiva (Schoeller, 1963, Custodio y Llamas, 1976).

Una vez alcanzada la zona saturada, el agua subterránea se incorpora al sistema de flujo propio de cada acuífero realizando recorridos muy variables en función de las características de cada uno de ellos. El conjunto de materiales por los que circula el agua y con los que interacciona constituye el tercer sistema en que el agua adquiere o modifica su quimismo.

La composición de la roca, aunque muy importante en este sentido, no es determinante en la mineralización del agua subterránea. Pureza, textura, porosidad, grado de fisuración, estructura regional así como presión, temperatura, tiempo de permanencia y de contacto agua-roca, secuencia en que el agua atraviesa determinados minerales, fenómenos modificadores, etc., pueden tener una influencia decisiva en la adquisición y evolución del quimismo.

El tipo de flujo tiene una notable transcendencia en la mineralización del agua subterránea. Aguas con largos recorridos suelen presentar, en igualdad de otras circunstancias, una mayor mineralización que aguas de corta circulación. Aguas recogidas en la zona de recarga de un acuífero suelen tener menos sólidos disueltos que un agua de circulación profunda y menos, también, que el agua de descarga del mismo acuífero.

### **1.3.2. Mecanismos de incorporación de solutos al agua subterránea**

La incorporación de solutos al agua está ligada estrechamente a la meteorización de los materiales de la corteza terrestre. Esta incorporación puede realizarse de forma inmediata, por disolución de sales directamente solubles, o tras una serie de transformaciones químico-biológicas previas a la solubilización.

Cuando un electrolito se disuelve en agua las moléculas de ésta chocan contra las del compuesto arrancando iones de la red cristalina que, a causa de su carga, se unen a las moléculas polarizadas del agua. Si no existe intercambio de reactantes o productos de reacción con el exterior, se produce una incorporación de iones desde el sólido a la fase líquida y un retorno desde la disolución a la superficie del sólido hasta que las velocidades en los dos sentidos se igualan. Cuando se alcanza esta igualdad el sistema llega a la condición de equilibrio; a partir de ese momento el sistema no estaría sometido, de modo natural, a cambios de composición química.

Aunque en general un sistema acuifero no puede ser considerado, en rigor, un sistema cerrado, partes o subsistemas del mismo reúnen a menudo las condiciones suficientes para poder ser considerados como tales y para que en ellos sean aplicables las leyes del equilibrio químico.

En contraposición con las sustancias directamente solubles, otras muchas lo son en muy pequeño grado y han de ser transformadas química o biológicamente antes de ser solubilizadas.

Entre los procesos de transformación (alteración o meteorización química) los más significativos son:

- Hidratación o incorporación del agua a la red cristalina de los minerales para formar hidratos. El ejemplo típico es la transformación de la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), compacta y relativamente poco soluble, en yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), más soluble.
- Hidrolisis o descomposición de minerales bajo la acción de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  procedentes de la descomposición del agua. Un ejemplo característico es la ionización de silicatos, relativamente insolubles, que conduce a la solubilización de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{SiO}_4\text{H}_4$  etc., así como a la formación de minerales de la arcilla. El proceso depende de la disponibilidad de  $\text{H}^+$ , tipo de catión existente en la red, área expuesta al ataque, etc., y es más rápido e intenso a bajo pH y elevada temperatura.
- Oxidación-reducción. Numerosos elementos poseen diversos estados de oxidación a los que van ligadas propiedades características de cambios de solubilidad en el momento de formar compuestos. Reacciones en que se producen cambios en el estado de oxidación pueden facilitar, entonces, la solubilización de diferentes elementos.  
Reacciones de este tipo son las de oxidación de sulfuros, reducción de sulfatos, oxidación-reducción de hierro y manganeso, procesos de nitrificación, etc. Aunque los conocimientos sobre el particular son escasos, parece fuera de duda que las bacterias son los agentes catalizadores de gran número de reacciones redox.
- Variación del pH. Estas variaciones desempeñan un papel importante en procesos de solubilización de diversas sustancias a través de su influencia sobre las condiciones de hidrolisis, procesos redox, fenómenos de adsorción, etc. La disolución de carbonatos y la hidrolisis de silicatos, así como la formación de iones complejos que puede traducirse en marcadas variaciones de solubilidad, están controladas por el rango de pH en que estos procesos se desarrollan.
- Acciones biológicas. Su interés en el proceso de alteración previo a la puesta en solución de algunos elementos procede de su capacidad de provocar algunas reacciones a través de cambios de pH, de intervenir como catalizadores disminuyendo la energía de activación de reacciones redox, etc.

Tanto estos mecanismos como los procesos de modificación del quimismo que se describen a continuación pueden tener lugar en diferentes zonas del acuifero, dependiendo su efectividad de las condiciones locales específicas.

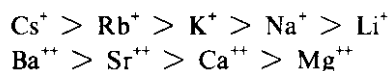
### 1.3.3. Fenómenos modificadores de la composición del agua subterránea

Una vez incorporados los constituyentes al agua subterránea ésta adquiere una configuración composicional determinada que, sin embargo, no se mantiene invariable durante el recorrido del agua. El grado de modificación de la composición depende del tipo e intensidad de los procesos a que el agua esté sometida, de la posible simultaneidad de los mismos y, más frecuentemente, del orden de actuación de aquéllos en el espacio y en el tiempo.

Los fenómenos modificadores más frecuentes se describen brevemente a continuación:

- Intercambio iónico o proceso por el que algunas sustancias cambian iones por los existentes en el agua. Está íntimamente relacionado con procesos de adsorción en arcillas, ciertos óxidos, sustancias orgánicas, etc. La capacidad de cambio de una sustancia se expresa en miliequivalentes de iones intercambiados por cada 100 g de sustancia seca.

Cuando se trata de cationes con la misma valencia existe un orden de preferencia en la adsorción siendo:



En general, los cationes divalentes son más fuertemente adsorbidos que los monovalentes. Los procesos de intercambio pueden coadyuvar al ablandamiento natural de las aguas (disminución de  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ ).

- Concentración. El aumento de concentración puede producirse tanto por disolución como por hidrólisis, hasta que se alcance el producto de solubilidad de la sal correspondiente. Puede producirse también por evapotranspiración o enfriamiento y por ósmosis. El efecto de la evaporación puede ser muy complejo y conducir a quimismos muy diferentes en función de la composición inicial y de las concentraciones relativas de los elementos disueltos.

Los efectos de evaporación y enfriamiento sólo son significativos en acuíferos someros y, especialmente, en las zonas de recarga y/o descarga de acuíferos en áreas de clima relativamente árido.

- Reducción. En el apartado anterior ya se hizo referencia a los procesos redox. Uno de los más típicos es la reducción de sulfatos a  $\text{S}^{\ominus}$ . S ó  $\text{S}_2\text{O}_3$  en ambiente reductor bajo acción de bacterias (*Sporovibrio desulfuricans*, etc.) con consumo de  $\text{O}_2$  y producción de  $\text{CO}_2$ . En aguas que han sufrido reducción de sulfatos se produce una acusada disminución del contenido en ión  $\text{SO}_4^{\ominus}$ . Otro ejemplo típico es la reducción de nitratos a  $\text{N}_2$  o  $\text{NH}_4^+$ .
- Temperatura. La temperatura es un parámetro que afecta notablemente a la solubilidad de diferentes sales en el sentido de aumento de solubilidad con el aumento de temperatura.

La calcita y la dolomita, en cambio, presentan mayor solubilidad a menor temperatura, lo que puede tener repercusiones en el quimismo del agua subterránea por la influencia del gradiente geotérmico en acuíferos en que se producen flujos de largo recorrido a profundidades grandes.

- Mezclas. Una situación frecuente en la dinámica de las aguas subterráneas es la de mezcla de aguas con diferente contenido iónico. El efecto de ión común puede conducir entonces a la precipitación de ciertas sales como el  $\text{CaCO}_3$  si se mezcla un agua con concentración en  $\text{CO}_3^{\ominus}$  y  $\text{Ca}^{++}$  a saturación con otra que haya disuelto yeso ( $\text{SO}_4^{\ominus}$  y  $\text{Ca}^{++}$ ). Mezclas de aguas en equilibrio con la calcita pero con diferente presión parcial de  $\text{CO}_2$  pueden producir efectos similares.
- Orden secuencial de interacción. Medio de sedimentación, estructura, geometría, cambios de facies en el acuífero, etc., determinan una secuencia de materiales de composición definida con los que el agua entra en contacto. A lo largo del flujo, el agua puede encontrar una secuencia mineralógica completa que da origen a una composición del agua determinada. Si la secuencia fuera la inversa la composición final del agua subterránea sería, posiblemente, muy distinta. En ciertas condiciones la secuencia: suelo orgánico superficial → calcita → yeso → arenisca → arcilla (montmorillonita sódica) puede proporcionar (Freeze and Cherry, 1979) concentraciones finales en  $\text{Na}^+$  de 725 mg/l, en  $\text{Ca}^{++}$  de 20 mg/l y pH de 6,7 mientras la secuencia suelo orgánico → arenisca → arcilla (montmorillonita sódica) → calcita → yeso daría, en las mismas condiciones, 3,9 mg/l de  $\text{Na}^+$ , 600 mg/l de  $\text{Ca}^{++}$  y pH de 8,9.

De lo expuesto con anterioridad se deduce claramente que la composición de las aguas

subterráneas naturales representa una situación dinámica cambiante en el espacio y en el tiempo cuya interpretación ha de realizarse teniendo en cuenta la posible interacción de los procesos y fenómenos citados anteriormente sobre una base geológica e hidrogeológica lo más completa posible.

#### 1.4. REPRESENTACION GRAFICA DE ANALISIS QUIMICOS

Un aspecto importante en los estudios de aguas subterráneas es la compilación y presentación de los datos de composición y características químicas para obtener una visualización simple y lo más completa posible de las mismas.

En este sentido las técnicas de representación gráfica de los análisis químicos son las más usuales.

Son múltiples los diagramas desarrollados con este fin: diagramas columnares, triangulares, circulares, poligonales, columnares logarítmicos, etc. etc. Cada uno presenta ventajas y limitaciones específicas.

A continuación se describen algunos de ellos :

##### A — Diagrama de Piper-Hill-Langelier

Se trata de un diagrama triangular compuesto. Está constituido (Fig. 1) por dos triángulos equiláteros —en que se representa, respectivamente, la composición aniónica y catiónica del agua de que se trate— y un campo central romboidal en que se representa la composición del agua deducida a partir de aniones y cationes.

Es necesario reducir las concentraciones de los iones, expresadas en miliequivalentes/litro a %, y sólo se pueden reunir en cada triángulo tres aniones y/o tres cationes. A cada vértice le corresponde el 100% de un anión o catión.

Como aniones se suelen representar:  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ , como cationes:  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

A cada composición aniónica o catiónica le corresponde un punto en cada triángulo. Para obtenerlo basta trazar por el punto que representa el porcentaje de cada ión, una paralela al lado opuesto al vértice que representa el 100% de dicho ión. En la fig. 1 se representa el caso de un agua potable con 45%  $\text{Ca}^{2+}$ , 20%  $\text{Mg}^{2+}$  y 35%  $\text{Na}^+$  (Punto B) y 15%  $\text{Cl}^-$ , 20%  $\text{SO}_4^{2-}$  y 65% de  $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$  (Punto B). La intersección de dos paralelas a los extremos exteriores del campo romboidal por estos puntos B, determinan, en el rombo, el punto B representativo de la composición iónica global del agua. El punto A correspondería al agua del mar.

En este tipo de diagramas no se representan concentraciones absolutas. Si se quiere tenerlas en cuenta se puede asociar a cada punto representativo de un análisis una cifra que indique la conductividad, residuo seco, o un círculo de radio proporcional a esas magnitudes o bien un listado adjunto.

Frente a este inconveniente y la imposibilidad de representar más de tres iones por triángulo, estos diagramas permiten reflejar mezclas de aguas, precipitaciones, disoluciones, procesos de intercambio iónico, así como representar varias muestras.

##### B — Diagrama de Stiff modificado

Consiste en tomar, sobre semirrectas paralelas, segmentos proporcionales a la concentración de cada ión (meq/l) y unir los extremos para formar, así, un polígono. Aunque la disposición de los

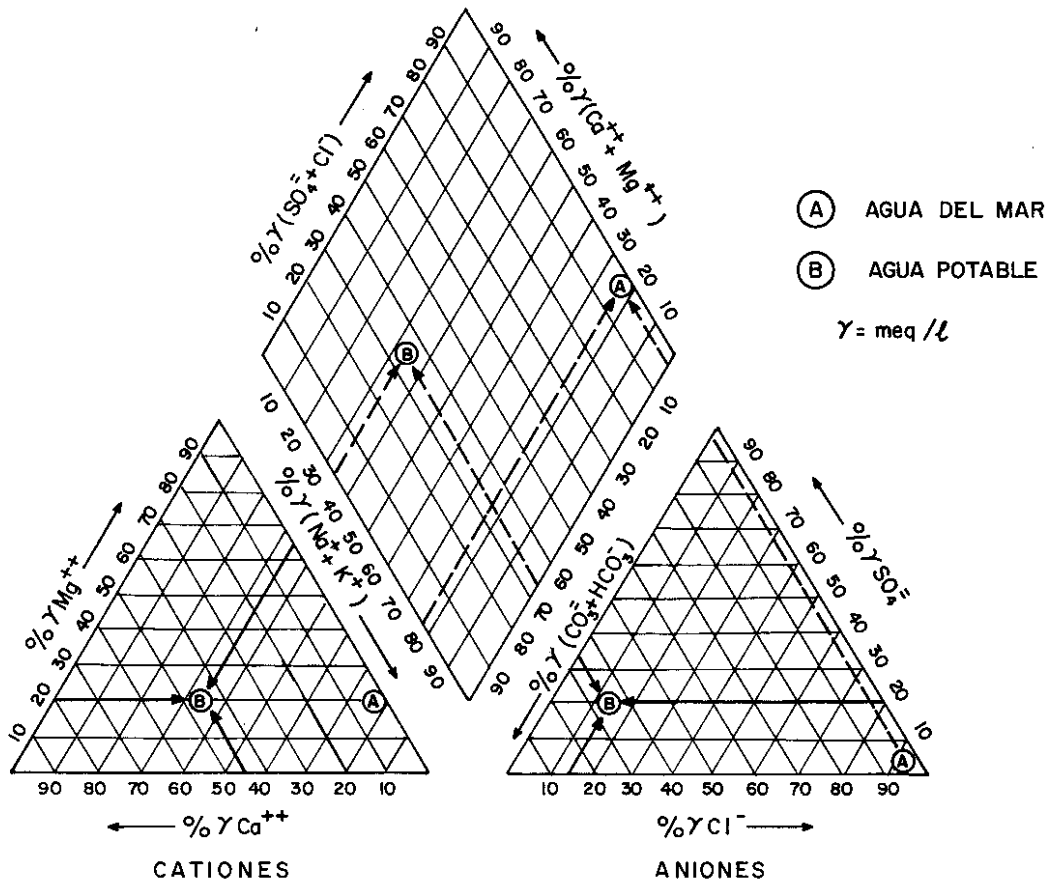


Figura 1.- DIAGRAMA DE PIPER - HILL - LANGELIER CON INDICACION DEL MODO DE REPRESENTAR UN ANALISIS DE AGUA (MODIFICADO DE Freeze and Cherry 1979)

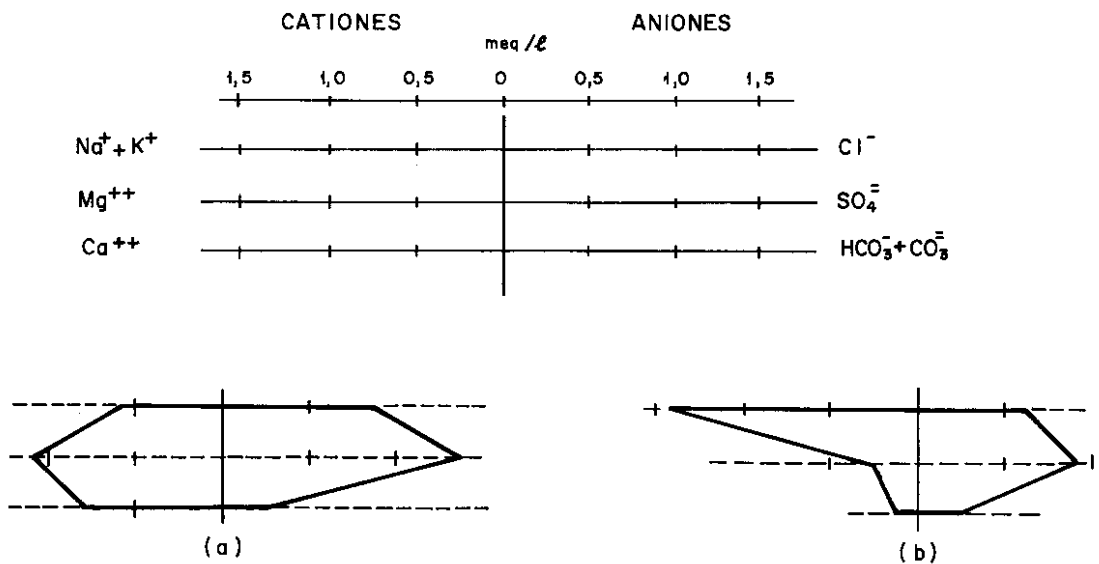


Figura 2.- DIAGRAMA DE STIFF MODIFICADO Y REPRESENTACION DE DOS TIPOS DE AGUA.

(a) Sulfatada magnésica (b) Sulfatada sódica



iones en cada semirrecta es opcional, suele utilizarse la que se presenta en la fig. 2. Esta disposición permite apreciar rápidamente los valores de las relaciones iónicas con respecto a la unidad y la variación de las relaciones entre cationes o entre aniones. La forma de cada polígono orienta sobre el tipo de agua y su tamaño da una idea relativa del contenido iónico total del agua e, indirectamente, de la conductividad.

## 1.5. CLASIFICACION DE AGUAS

La gran variedad de componentes y características fisicoquímicas del agua natural exige su clasificación en grupos para tener una información breve y sencilla sobre la composición química del agua de que se trate y de los aspectos de la misma.

A menudo estas clasificaciones tienen aplicaciones prácticas inmediatas aunque su finalidad es, simplemente, la de agrupación de aguas que presentan características comunes. Por otra parte algunas de las clasificaciones (aguas blandas o duras p.e.) son relativas, especialmente cuando se utilizan con un fin práctico. Así un agua dura en el litoral mediterráneo español puede ser considerada muy dura en las zonas del interior.

Los criterios que se utilizan para la clasificación geoquímica de las aguas son múltiples y a menudo complicados. Citaremos los más sencillos y los más frecuentemente utilizados en este informe.

### A — CLASIFICACION POR EL RESIDUO SECO:

Tipo de agua	Residuo seco (mg/l)
1. Agua dulce	0 - 2 000 (a veces hasta 3 000)
2. Agua salobre	Hasta 5.000 (a veces hasta 10 000)
3. Agua salada	Hasta 40 000 (a veces hasta 100 000)
4. Salmuera	Hasta la saturación

### B — CLASIFICACION POR LA DUREZA:

Tipo de agua	Dureza (mg/l CaCO <sub>3</sub> )
1. Agua blanda	0 — 60
2. Agua moderadamente dura	61 — 120
3. Agua dura	121 — 180
4. Agua muy dura	> 180

### C — CLASIFICACION POR LOS IONES DOMINANTES

Los criterios en este caso son múltiples y alguna de las clasificaciones resultantes, engorrosa y de poca aplicabilidad.

En general, suele nombrarse el agua por el anión o catión que sobrepasa el 50% de sus sumas respectivas. En caso de que ninguno supere el 50% se nombran los dos más abundantes. Si conviene se puede añadir el nombre de algún ión menor de interés y que esté en concentración anormalmente alta. Esta clasificación por iones dominantes se adapta bien a su representación en diagramas triangulares.

En la figura 3 se presenta una clasificación simplificada de este tipo.

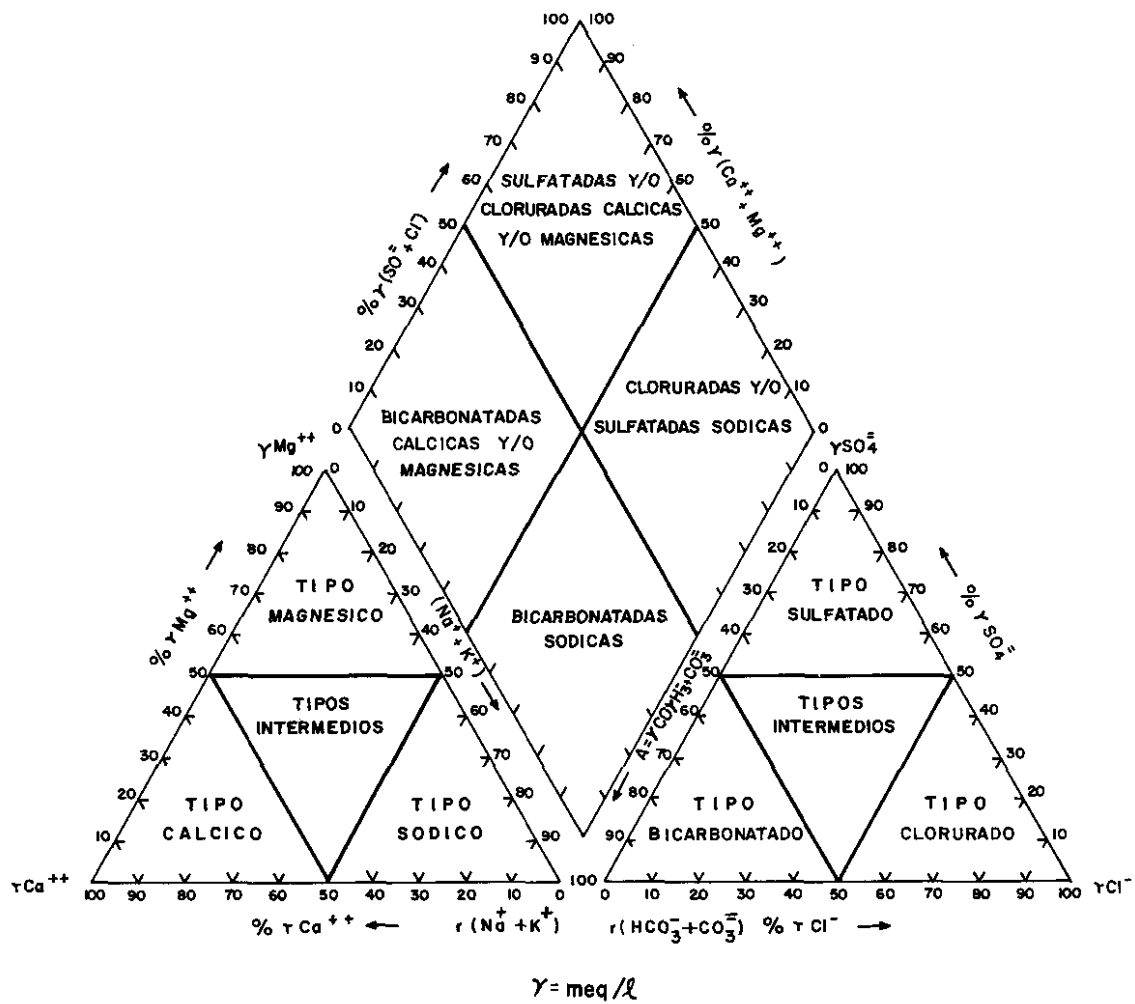


Fig 3.- TIPOS DE AGUAS DEDUCIDOS DE UN DIAGRAMA DE PIPER-HILL-LANGELIER