

# Hidroquímica. Conceptos Fundamentales

Este tema se refiere a la química de las **aguas subterráneas**, aunque, lógicamente, los conceptos básicos son válidos para aguas superficiales.

## Composición química de las aguas naturales

Las sustancias disueltas en un agua pueden sumar de unos pocos mg/L en un manantial de montaña hasta más de 100.000 mg/L. Las aguas *potables* (*agua dulce*, inglés: *fresh water*) tienen menos de 1000, hasta 5000 se denominan *salobres*, el agua del mar 35000 mg/L. Un litro de agua puede llegar a contener más de 300 gramos de sales. (*salmueras*, inglés: *brines*).

Más del 99% de estas sustancias disueltas en un agua no contaminada corresponde a las siguientes (los paréntesis indican menor concentración):

| Aniones                       | Cationes                          | No iones              |
|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Cl <sup>-</sup>               | Na <sup>+</sup> (K <sup>+</sup> ) | SiO <sub>2</sub>      |
| SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>  | Mg <sup>++</sup>                  | CO <sub>2</sub> [gas] |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Ca <sup>++</sup>                  | (O <sub>2</sub> )     |

Estos se denominan *componentes mayores* en las *aguas subterráneas*, y se encuentran siempre en concentraciones >1 mg/L. En este grupo habría que añadir el anión NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que generalmente se encuentra en este rango, pero no es un componente natural, siempre se debe a contaminación orgánica.

Los *componentes menores* (1 a 0,1 mg/L en aguas subterráneas) más frecuentes son F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>. Se consideran *componentes traza* los que se encuentran en concentraciones inferiores a 0,1 mg/L, y en ese grupo puede aparecer cualquier elemento químico o sus combinaciones iónicas.

### Expresión de las concentraciones

Las unidades empleadas son mg/L, que equivalen a ppm (partes por millón)<sup>1</sup>. También se utilizan moles/L y equivalentes/L [generalmente como milimoles/L (mmol/L) y miliequivalentes/L (meq/L)].

La conversión es la siguiente:

$$\text{Moles} = \text{gramos} / \text{peso molecular} \quad (1)$$

$$\text{Equivalentes} = \text{gramos} / \text{peso equivalente} \quad (2)$$

$$\text{Peso equivalente} = \text{Peso molecular} / \text{Valencia} \quad (3)$$

**Ejemplo:** Convertir 60 mg/L de Ca<sup>2+</sup> en moles/L y equivalentes/L (Peso del Ca<sup>++</sup> = 40)

Concentración en Moles, aplicando la expresión (1):

$$\text{Concentración en moles/L} = \frac{60 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}}{40} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles/L} = 1,5 \text{ mmoles/L}$$

O más abreviadamente:  $60 / 40 = 1,5 \text{ mmol/L}$  (milimoles /litro)

Concentración en equivalentes, utilizando (3) y (2):

$$\text{Peso equivalente del Ca}^{2+}: 40 / 2 = 20$$

$$\text{Concentración en equivalentes/L} = \frac{60 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}}{20} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ eq/L} = 3 \text{ meq/L}$$

Se utilizan mmoles/L para efectuar cálculos en equilibrios químicos.

<sup>1</sup> No es lo mismo, porque mg/L es masa/volumen, mientras que ppm corresponde a masa/masa. Son equivalentes ya que un litro de agua pura tiene una masa de un millón de miligramos.

Los meq/L son necesarios porque las reacciones químicas se producen equivalente a equivalente (un equivalente de A reacciona con un equivalente de B), y en el agua la cantidad de meq de aniones es igual a la de meq de cationes, como calcularemos a continuación.

### Condición de electroneutralidad

La suma de aniones ha de ser igual a la suma de cationes (expresados en meq/L). Lógicamente siempre hay un cierto error que se calcula con la esta fórmula:

$$Error = \frac{\sum aniones - \sum cationes}{\sum aniones + \sum cationes} \times 100$$

Suelen admitirse errores <10% en aguas poco salinas y <1 ó 2% en aguas con más de 1000 mg/L.

Si el error es mayor, puede ser debido a errores analíticos o a la presencia excepcional de alguna sustancia no analizada (Por ejemplo, hay aguas con >20 mg/L de F<sup>-</sup>, y este anión muchas veces no se analiza).

## Parámetros físico-químicos

### Temperatura

Lógicamente es una medida que hay que realizar en el campo. En un agua subterránea (de un manantial o la extraída en una captación) hay que tomarla en el momento de la surgencia, antes de que se altere con la temperatura ambiente. En las aguas subterráneas es aproximadamente la temperatura media anual más el gradiente geotérmico regional (normalmente la temperatura del subsuelo aumenta 3 °C cada 100 metros de profundidad). Por ejemplo, si la temperatura media anual es de 15°C, un agua subterránea a 300 metros de profundidad estaría a 24°C.

Si la temperatura es menor, la explicación es simple: un sondeo de 300 metros nos puede proporcionar agua de un nivel acuífero situado a 60 metros de profundidad. En el caso contrario, si la temperatura es mayor, puede ser debido a que el gradiente geotérmico es localmente anómalo o bien a que el sondeo ha cortado una fractura profunda: un sondeo de 100 metros en realidad puede estar extrayendo agua de una profundidad mucho mayor, que asciende por una fractura con una pérdida de temperatura escasa. Es la misma explicación que puede aplicarse a manantiales de agua caliente: el agua asciende desde gran profundidad hasta la surgencia a través de fracturas, con poca pérdida de temperatura.

En un sistema de flujo regional, en ocasiones puede detectarse una ligera anomalía térmica positiva en las áreas de descarga. (Domenico y Schwartz, 1998, p. 199).

### Conductividad

Es la facilidad del agua para conducir la corriente eléctrica. Su medida es muy sencilla y existen conductivímetros portátiles para utilizar en el campo.

*Unidades:* La resistividad, constante que aparece en la Ley de Ohm, está en *ohmios x metro*. La conductividad es el inverso de ésta, de modo que sus unidades son *ohmios<sup>-1</sup> /metro*. El inverso del ohmio se denomina Mho o Siemens. Por tanto sería: *Siemens/metro*, pero es usual *µS/cm* (microSiemens/cm).

El agua destilada es prácticamente aislante, pero la conductividad aumenta rápidamente con la cantidad de iones disueltos. De ahí su importancia: una medida rápida nos indica aproximadamente la salinidad del agua, Las relaciones aproximadas son las siguientes, aunque es preferible establecer esa relación para una región determinada si se dispone de datos:

Suma de sales disueltas (**mg/L**) ≈ Conductividad ( µS/cm)\* 0,75

Suma de iones disueltos (**meq/L**) ≈ Conductividad ( µS/cm) / 50 (para Cond≤1500)

Los valores de la conductividad se presentan en la tabla siguiente:

La conductividad varía con la temperatura, hay conductivímetros que introducen la corrección automáticamente, en otros hay que medir previamente la temperatura con un termómetro y realizar el ajuste manualmente en el aparato.

|                     | C (μS/cm) |
|---------------------|-----------|
| Pura                | 0,05      |
| Destilada           | 0,5-5     |
| Lluvia              | 5-30      |
| Subterránea potable | 30-1000   |
| Mar                 | 50.000    |

Si disponemos de un análisis químico completo, la conductividad no aporta nada. Es útil en situaciones como éstas:

- En un estudio preliminar de la hidroquímica de una zona, disponiendo de muchos datos, podemos elaborar un *mapa de isoconductividades*, que nos indicará la iso-salinidad del agua subterránea.
- En zonas con tipos de agua muy distintos (muy salinas y poco salinas) nos puede permitir establecer un *muestreo inteligente*, sabiendo *a priori* qué tipo de agua estamos muestreando.
- En las zonas costeras, y introduciendo un conductivímetro con un cable largo en un sondeo se utiliza para detectar la profundidad de la interfase agua dulce-agua salada

## pH

Mide la acidez del agua. Es igual a  $-\log(H^+)$ . Siendo  $(H^+)$  la actividad<sup>2</sup> de iones Hidrógeno.

Por ejemplo, un agua con pH=6 tiene 100 veces más  $H^+$  que un agua con pH=8 (las respectivas actividades de  $H^+$  serían  $10^{-6}$  y  $10^{-8}$ )

En las aguas naturales oscila entre 5,5 y 8,5, en aguas subterráneas habitualmente entre 6,5 y 8,5 (Agua del mar aprox. 8)

## Residuo Seco

Es el residuo que queda después de secar un volumen medido de agua. Se expresa en mg/L No equivale a la suma de sales disueltas ya que parte del anión  $HCO_3^-$  se evapora como  $CO_2$ . Aproximadamente se cumple que: Sales disueltas  $\approx$  Residuo Seco +  $1/2 HCO_3^-$

Con los métodos analíticos actuales no presenta especial interés, pero se incluye en muchos análisis.

## Dureza

Propiedad de un agua caracterizada por la dificultad de hacer espuma con jabón. Es debida principalmente a la presencia de:  $Ca^{++}$  y  $Mg^{++}$ . Otros iones ( $Fe^{++}$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ) también generan dureza pero se encuentran en menores concentraciones. Por razones históricas se mide como mg/L de  $CaCO_3$ .

El cálculo de la dureza en mg/L de  $CaCO_3$  consiste en sumar los meq/L de los cationes responsables ( $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ , ...) y considerar que todos esos meq/L fueran de  $CaCO_3$  (multiplicando por 50, peso equivalente del  $CaCO_3$ ). Si sólo consideramos  $Ca^{++}$  y  $Mg^{++}$  el cálculo sería:

$$Dureza (mg / L \text{ de } CaCO_3) = \left( \frac{Ca^{++} (mg / L)}{20} + \frac{Mg^{++} (mg / L)}{12} \right) \cdot 50$$

Antiguamente se medía la dureza total y el Ca, y se calculaba por diferencia el contenido de Mg, que era más difícil de analizar. En la actualidad, normalmente no se mide en laboratorio sino que se calcula a partir de los cationes. Continúa considerándose este parámetro por su interés práctico, debido a los problemas que plantean las aguas duras, especialmente incrustaciones en instalaciones de agua, calderas,...

<sup>2</sup> Actividad=concentración x coeficiente de actividad. Este coeficiente es igual a 1 en las disoluciones muy diluidas, y va descendiendo ( $0,9 \pm 0,8 \pm 0,7 \dots$ ) a medida que aumenta la salinidad del agua. Es menor para iones divalentes que para monovalentes.

Dureza temporal y permanente: Al hervir se pierde  $\text{CO}_2$  y se precipitan carbonatos, eliminándose así parte del  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  (*dureza temporal*); la dureza después de la ebullición se denomina *permanente*.

### Otros parámetros

En un análisis completo también pueden especificarse las siguientes características: color, turbidez, olor, sabor, materia en suspensión.

## Evolución geoquímica de las aguas subterráneas

---

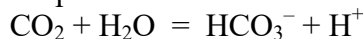
Si sabemos interpretar los análisis químicos de las aguas subterráneas, nos aportarán mucha información de la historia de esas aguas. Si consideramos conjuntamente muchos análisis de una zona, podremos extraer conclusiones acerca del flujo regional. Para ello hay que tener una idea de los procesos que inciden en la evolución química del agua. El tema es muy complejo, vamos a reseñar los aspectos más fundamentales

### Precipitaciones

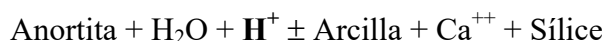
El agua de la lluvia, incluso en zonas libres de contaminación, tiene pequeñas cantidades de sustancias disueltas (cantidades del orden de 0,2-0,4 mg/L en cada ión, en ocasiones mayores); en áreas costeras el  $\text{Na}^+$  puede llegar a unos pocos mg/L por el aerosol de agua marina. Estas pequeñísimas concentraciones se concentran por destilación (Si se evapora el 90% de la precipitación, las concentraciones se multiplicarán por 10).

### Evolución en el suelo

La etapa de infiltración a través del suelo es muy importante para la composición química de un agua subterránea. Esto es debido principalmente a que el agua en el suelo es ácida por la reacción del  $\text{CO}_2$  con el agua (los poros del suelo presentan una elevada concentración en este gas):



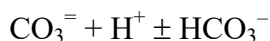
Esta acidez hace que el agua sea muy agresiva con los silicatos y carbonatos. En las reacciones de disolución de estos minerales intervienen los  $\text{H}^+$ , y la acidez disminuye. Por ejemplo:



Si el agua permanece en el suelo, recupera su acidez mediante la reacción anterior y mantiene su agresividad, pero si ya ha llegado a un acuífero, en el medio saturado no hay aportes de acidez, luego el agua se hace básica y pierde su capacidad de disolver carbonatos y alterar silicatos.

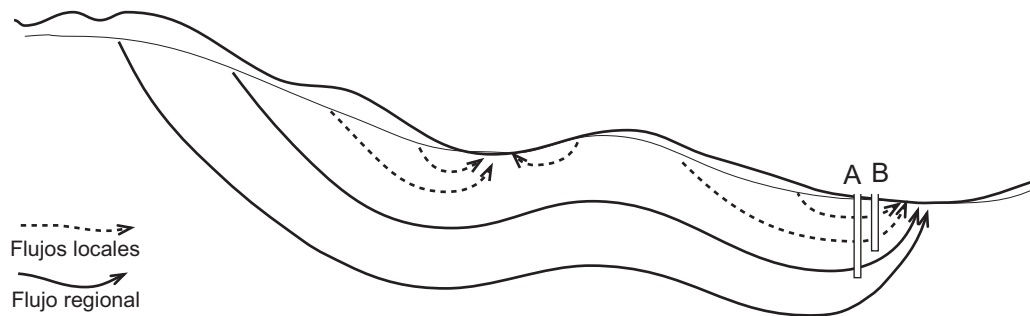
### Evolución en los acuíferos

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 muy corto o de varios kilómetros. Por tanto, la evolución química del agua dependerá de los minerales con los que entre en contacto y del tiempo. Hay aspectos obvios: si atraviesa yesos se obtendrán  $\text{SO}_4^-$  y  $\text{Ca}^{++}$ , si encuentra niveles salinos con sales cloruradas adquirirá  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , si pasa por formaciones calizas adquiere  $\text{HCO}_3^-$ . El  $\text{HCO}_3^-$  predomina sobre el  $\text{CO}_3^-$  debido a que a pH normal se produce la reacción:



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

|                        |  |
|------------------------|--|
|                        | → Recorrido y tiempo de permanencia en el acuífero →   |
| Aniones predominantes: | $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_3^- \text{ y } \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \text{ y } \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ |
|                        | → 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.

En una misma área pueden extraerse aguas de composiciones muy distintas aunque la litología sea 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.

## Bibliografía

- APPELO, C. Y POSTMA, D. (2005).- *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, 649 pp.
- CUSTODIO, E. & LLAMAS, M. R. (1983) .- *Hidrología Subterránea*. (2 tomos). Omega, 2350 pp.
- DREVER, J.I. (1997).- *The geochemistry of Natural Waters*. Prentice Hall, 3ª ed. 436 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.
- DOMENICO, P.A. Y SCHWARTZ, F. W. (1998).- *Physical and chemical hydrogeology*. Wiley, 502 pp.