

# Técnicas Hidrogeoquímicas

---

Máster Oficial en Hidrología y Gestión de  
Recursos Hídricos

Javier Lillo



# Indice

---

- Introducción
- Unidades de concentración en hidroquímica
- Composición de las aguas
- Datos hidroquímicos y su representación. Índices hidrogeoquímicos
- Disolución-precipitación. Adsorción e intercambio iónico. Reacciones redox.
- Hidroquímica isotópica
- Muestreo y manejo de muestras

# Introducción

---

- Los parámetros hidroquímicos y su distribución aportan información acerca de:
  - El origen y distribución del agua subterránea
  - Los procesos físico-químicos que afectan al agua
  - La calidad del agua: degradación y presencia de contaminantes
  
- Esta información es esencial para:
  - Establecer la evolución del acuífero en el tiempo y el espacio
  - Evaluar la vulnerabilidad del acuífero
  - Detectar afecciones y establecer las medidas correctoras: contaminación, salinización, pérdida de calidad
  - Gestionar el recurso

# Introducción

---

- Inicialmente, el agua de lluvia que recarga un acuífero tiene escaso contenido iónico. En la escorrentía superficial y a través de la zona no saturada y la zona saturada, hay una interacción agua-fase sólida por la que el agua va adquiriendo sustancias químicas como especies disueltas.
- Los factores que influyen en la interacción agua-fase sólida son:
  - Naturaleza de la fase sólida (mineralogía, composición química)
  - Superficie específica de las partículas
  - Concentración de especies iónicas en el agua
  - Actividad bacteriana
  - Tiempo
  - Condiciones del sistema: Temperatura, presión, pH, potencial redox, presión de CO<sub>2</sub>, etc.

# Unidades de concentración

- **Molaridad**: moles de soluto disuelto en un Litro de solución,  $\text{mol.L}^{-1}$ . (mol = gramos/peso molecular).
- **Molalidad**: moles de soluto disuelto en un kilo de solvente,  $\text{mol.kg}^{-1}$ .
- **Concentración de masa**: partes por millón, ppm. En soluciones diluidas con una densidad  $\sim 1 \text{ g.cm}^{-3}$ , se puede expresar como mg de soluto/Litro de solución ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) o mg de soluto/kilo de solución ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ). En elementos trazas, como el arsénico, se utiliza  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ( $1 \mu\text{g} = 1000 \text{ mg}$ ).
- **Equivalente químico**: son los moles por la valencia (o carga iónica) del soluto. La concentración se expresa como equivalentes de soluto en un litro de solución,  $\text{eq.L}^{-1}$ , o miliequivalentes en un litro,  $\text{meq.L}^{-1}$  ( $1 \text{ meq.L}^{-1} = \text{mg.L}^{-1} \times (\text{valencia/peso molecular})$ ).

# Unidades de concentración

- **TSD (Total de sólidos disueltos)**: Suma de las concentraciones de las sustancias disueltas.

Ejemplo:

**54 mg.L<sup>-1</sup> de Ca<sup>2+</sup>**

**(peso molecular de Ca<sup>2+</sup> = 40)**

Concentraciones en moles:

$$0,054 \text{ g}/40 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{ó} \quad 1,35 \text{ mmol.L}^{-1}$$

Concentración en equivalentes:

$$1,35 \cdot 10^{-3} \times 2 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ eq.L}^{-1}$$

$$\text{ó} \quad 2,7 \text{ meq. L}^{-1}$$

# Composición de las aguas

---

- En un agua natural dulce los constituyentes químicos 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.

# Composición de las aguas

- Componentes mayoritarios (concentraciones superiores a 5 mg.L<sup>-1</sup>) :

<i>Aniones</i>	<i>Cationes</i>
Cloruro Cl <sup>-</sup>	Sodio Na <sup>+</sup>
Sulfato SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Calcio Ca <sup>2+</sup>
Bicarbonato HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Magnesio Mg <sup>2+</sup>

- Componentes minoritarios (concentraciones de 10-0,01 mg.L<sup>-1</sup>):

<i>Aniones</i>	<i>Cationes</i>
Nitrato NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Potasio K <sup>+</sup>
Carbonato CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Hierro (II) Fe <sup>2+</sup>
Nitrito NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Amonio NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Flúor F <sup>-</sup>	Estroncio Sr <sup>2+</sup>

# Composición de las aguas

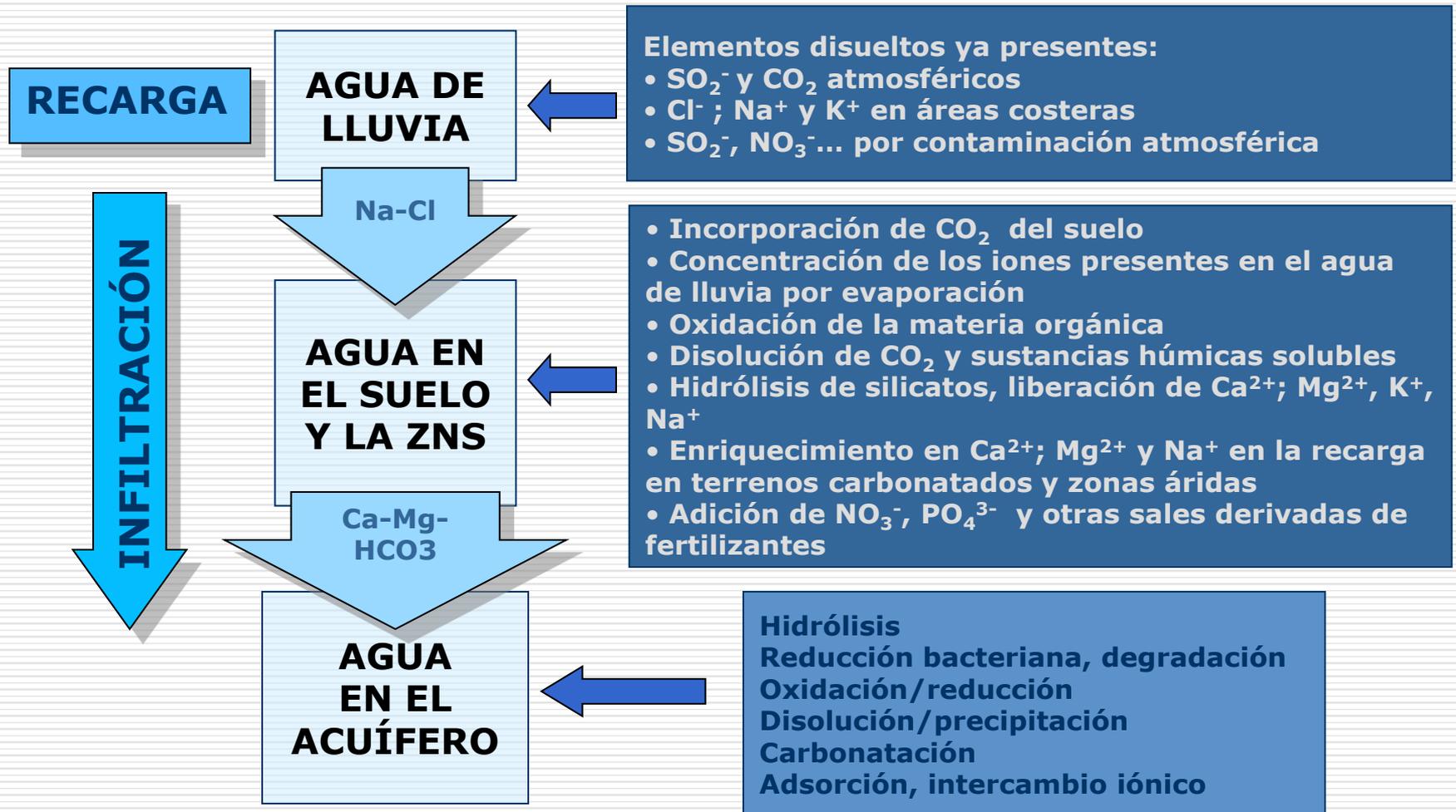
- Componentes trazas (concentraciones inferiores a  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ) :  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{--}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{BO}_3\text{H}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{+++}$ , y metales como As, Sb, Cr, Pb, Cu, Zn, Ba, V, Hg, U, etc. .
- Las especies químicas disueltas pueden tener sumar un amplio rango de concentración. Las aguas dulces naturales tienen menos de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ , las aguas salobres hasta  $5000 \text{ mg.L}^{-1}$ , las aguas marinas unos  $35000 \text{ mg.L}^{-1}$ . Un litro de agua ('salmuera') puede llegar a contener hasta unos 300 gramos de sales disueltas.

# Datos hidroquímicos

- Valores composicionales representativos de las aguas naturales:

Aniones	Agua lluvia	Agua mar	Agua subterránea
Cloruro	0-20 mg/l	2000 mg/l	10-250 mg/l
Sulfato	0-10 mg/l	3000 mg/l	10-300 mg/l
Bicarbonato	0-20 mg/l	120 mg/l	50-350 mg/l
Nitrato	0 - 5 mg/l	1 mg/l	0-300 mg/l (contam)
Bromuro	0 mg/l	65 mg/l	0 - 2 mg/l
<b>Cationes</b>			
Sodio		10000 mg/l	5 -150 mg/l
Calcio		400 mg/l	10-250 mg/l
Magnesio		1200 mg/l	1 - 75 mg/l
Potasio		400 mg/l	1 - 10 mg/l
Estroncio		13 mg/l	0 - 1 mg/l
<b>Otras caract.</b>			
Conductividad		45000 $\mu$ S/Cm	100-200 $\mu$ S/cm

# Composición de las aguas

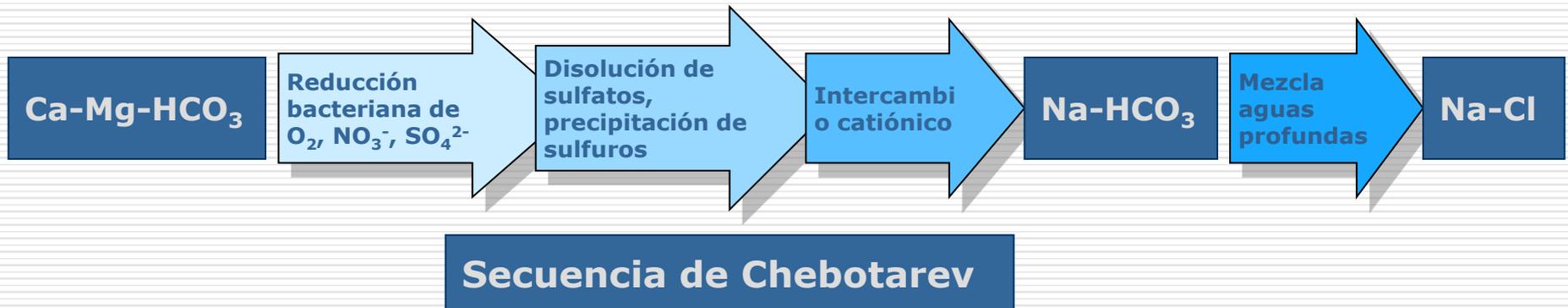
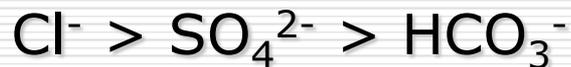
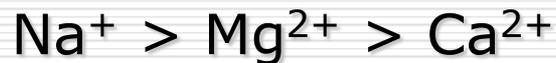


# Datos hidroquímicos

- La secuencia normal de un agua 'joven', de reciente infiltración, es:



después de un largo tiempo de residencia, se tiende a invertir a:



# Datos hidroquímicos

---

- Además de los **Datos composicionales** dentro de los datos hidroquímicos se incluyen:
  - **Parámetros físicos**: temperatura, densidad y conductividad.
  - **Parámetros físico-químicos**: pH, residuo seco, alcalinidad, dureza, acidez, DQO, materia orgánica y DBO.

# Datos hidroquímicos

---

## ■ Cloruro (Cl<sup>-</sup>):

- Excepto las evaporitas y rocas de origen marino, por lo común las rocas presentan escasa proporción de cloruros. Pero 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 cloruro, en zonas de recarga próximas al litoral.
- El ión cloruro no forma sales de baja solubilidad, no se oxida ni se reduce en aguas naturales, tampoco es adsorbido significativamente ni entra a formar parte de procesos bioquímicos, lo que se le considera un buen trazador.

# Datos hidroquímicos

## ■ Cloruro (Cl<sup>-</sup>):

- Los rangos de concentraciones más frecuentes son de 10 a 250 mg/L<sup>-1</sup> en aguas dulces. El agua de mar tiene entre 18000 y 21000 mg/L<sup>-1</sup>. Las salmueras naturales pueden llegar a tener 220000 mg/L<sup>-1</sup> (saturación).
- El rango de concentración usual en las aguas naturales subterráneas españolas es inferior a 100 mg.L<sup>-1</sup>, siendo los valores más frecuentes entre 20 y 60 mg/L<sup>-1</sup>.
- Más de 300 mg/L<sup>-1</sup> dan sabor salado al agua de bebida, pero no es perjudicial por lo menos hasta algunos miles de mg/L<sup>-1</sup>. Concentraciones elevadas son perjudiciales para muchas plantas y confieren corrosividad al agua.

# Datos hidroquímicos

## ■ Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ):

- El ión sulfato procede del lavado de materiales sedimentarios salinos, de la oxidación de sulfuros, de la descomposición de sustancias orgánicas, etc. La disolución de yeso (y anhidrita) representa la mayor cantidad aportada de este ión a las aguas subterráneas.
- Su comportamiento está condicionado por su tendencia a formar iones complejos con Na y Ca y a incorporarse a procesos biológicos.
- El ión sulfato está sujeto a procesos de reducción, especialmente en presencia de bacterias y materia orgánica. En ambientes reductores ( $\text{pH} < 7$ ) la forma reducida estable es  $\text{H}_2\text{S}$ , mientras que en soluciones alcalinas predomina  $\text{HS}^-$ .

# Datos hidroquímicos

- **Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ):**
  - En aguas dulces, la concentración normal de sulfatos puede variar entre 2 y 150  $\text{mg.L}^{-1}$ . En aguas salinas, asociado al Ca, puede llegar a 5000  $\text{mg.L}^{-1}$ ; asociado al Mg y Na, en salmueras, puede alcanzar hasta 200.000  $\text{mg/L}^{-1}$ . El agua del mar contiene alrededor de 3000  $\text{mg.L}^{-1}$ .
  - Las aguas con elevado contenido en sulfato (*selenitosas*) no quitan la sed y tienen sabor poco agradable y amargo. El ión sulfato por sí mismo o si va asociado a Mg o Na en cantidades importantes confiere propiedades laxantes. En cantidades elevadas puede ser perjudicial a las plantas. Altas concentraciones perjudican a la resistencia del hormigón y cemento.

# Datos hidroquímicos

- **CO<sub>2</sub>, bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>):**
  - El anhídrido carbónico se disuelve en el agua en función de su presión parcial (pCO<sub>2</sub>). Una parte permanece en disolución en forma de gas mientras otra reacciona con el agua para dar ácido carbónico, que a su vez se disocia parcialmente para dar iones carbonato y bicarbonato.
  - El CO<sub>2</sub> en el agua procede fundamentalmente de la zona edáfica, donde hay una alta concentración debido a la respiración de organismos y la descomposición de la materia orgánica.

# Datos hidroquímicos

- **CO<sub>2</sub>, bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>):**
  - La disolución de calizas y dolomías, facilitada por el aporte de CO<sub>2</sub> y/o ácidos orgánicos o inorgánicos, es otra de las fuentes principales de carbonatos y bicarbonatos. En menor medida, la hidrólisis de silicatos es otro de los mecanismos que da lugar a la formación de estos iones.
  - Estos iones dan alcalinidad al agua en el sentido que confieren capacidad de consumo de ácido al producir el tamponamiento del sistema.
  - En aguas con pH > 8,3 (la mayoría de las aguas subterráneas naturales), la especie carbonatada dominante es el ión bicarbonato, con una concentración que suele variar entre 50 y 400 mg.L<sup>-1</sup>, aunque puede llegar a alcanzar valores de 800 mg.L<sup>-1</sup>.

# Datos hidroquímicos

- **CO<sub>2</sub>, bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>):**
  - Concentraciones de hasta 1000 mg.L<sup>-1</sup> pueden encontrarse en aguas pobres en Ca y Mg o en aquellas donde se producen procesos de liberación de CO<sub>2</sub> (p.e. reducción de sulfatos).
  - El sistema carbonato-bicarbonato está sujeto a procesos de disolución-precipitación, por lo que es conveniente analizar el agua "*in situ*".
  - No presenta problemas de toxicidad. Las aguas bicarbonatadas sódicas no son adecuadas para el riego, debido a la incorporación de Na al terreno, produciendo la alcalinización del suelo.

# Datos hidroquímicos

- **Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ):**
  - La mayor parte del nitrógeno aparece en forma gaseosa en la atmósfera (78% en volumen); en forma oxidada constituye una fracción relativamente importante en los suelos y sustancias orgánicas. En las rocas, sin embargo, es un elemento minoritario.
  - El nitrógeno puede aparecer en forma de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  y, por oxidación, estas formas reducidas se transforman en  $\text{N}_2$  y, finalmente en  $\text{NO}_3^-$  que es la forma más usual y estable en las aguas subterráneas. La oxidación-reducción de las especies nitrogenadas en el agua está influenciada por fenómenos biológicos.

# Datos hidroquímicos

- **Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ):**
  - El ión amonio y el amoniaco libre  $\text{NH}_3$  aparecen sólo como trazas en aguas subterráneas naturales, aumentando su concentración cuando el medio es fuertemente reductor. La presencia de amonio en cantidad significativa en el agua se considera como indicador de probable contaminación reciente.
  - 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 de los nitratos. Su presencia en el agua puede ser una evidencia de contaminación reciente, dada su inestabilidad.

# Datos hidroquímicos

---

- **Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ):**
  - Normalmente, el ión nitrato presenta concentraciones entre  $0.1$  y  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , pero en aguas contaminadas puede llegar a  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  y en algún caso hasta  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ . El agua del mar tiene alrededor de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  o menos.
  - La toxicidad del ión nitrito determina la impotabilidad del agua. Concentraciones altas de ión nitrato en el agua de bebida pueden producir cianosis en los niños, además dan corrosividad (oxidaciones) al agua y producen interferencias en fermentaciones.

# Datos hidroquímicos

---

- **Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ):**
  - La sola presencia de nitrito y amonio en el agua subterránea no debe ser siempre considerada como resultado de una contaminación. Si las condiciones de oxidación no son favorables, estos iones incorporados de manera natural al acuífero, pueden mantenerse durante cierto tiempo en equilibrio con su forma oxidada, el nitrato. Son indicadores de contaminación cuando alcanzan altas concentraciones, sobre todo en la parte superior de los acuíferos libres.

# Datos hidroquímicos

- **Calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ):**
  - Suele ser el catión principal en la mayoría de las aguas naturales debido a su presencia en rocas ígneas, sedimentarias (carbonatos y sulfatos) y metamórficas.
  - La concentración de ión calcio en el agua subterránea está controlada por los procesos de precipitación-disolución en el sistema carbonato-bicarbonato ( $\text{pCO}_2$  y pH) y por el intercambio catiónico con la fase sólida (Na, Mg, etc.).
  - Concentraciones entre  $10$  y  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  son frecuentes en aguas dulces mientras que en aguas de terrenos yesíferos las concentraciones pueden llegar a  $600 \text{ mg.L}^{-1}$ , y en salmueras hasta  $50.000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

# Datos hidroquímicos

---

- **Magnesio ( $Mg^{2+}$ ):**
  - Es menos abundante que el ión calcio en aguas naturales, aunque puede proceder de la disolución de rocas carbonatadas (dolomías y calizas magnesianas), evaporitas y de la alteración de silicatos ferromagnesianos, así como del agua marina.
  - La solubilidad de la magnesita ( $MgCO_3$ ) es mayor que la de la calcita por lo que, en condiciones normales, puede producirse cierta sobresaturación de carbonato magnésico en el agua.

# Datos hidroquímicos

---

## ■ Magnesio ( $Mg^{2+}$ ):

- Los procesos de intercambio iónico influyen también en la concentración del ión magnesio en aguas subterráneas (es retenido con preferencia al ión calcio).
- En aguas naturales el contenido de ión magnesio no suele sobrepasar los  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ . En terrenos calcáreos pueden rebasarse los  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  y en terrenos evaporíticos pueden alcanzarse valores de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

# Datos hidroquímicos

- **Sodio ( $\text{Na}^+$ ):**
  - Procede de la meteorización de silicatos y la disolución de rocas sedimentarias de origen marino y evaporítico. En acuíferos litorales, una fuente importante la constituyen los aportes de agua marina, tanto por intrusión marina, como por infiltración desde la superficie.
  - Las sales de sodio son muy solubles y tienden a permanecer disueltas. El ión sodio puede ser adsorbido en arcillas en procesos de intercambio catiónico con otros cationes, como el calcio.
  - La presencia de sodio en aguas naturales es muy variable pudiendo alcanzar concentraciones de hasta  $120.000 \text{ mg.L}^{-1}$  en zonas evaporíticas; sin embargo, raramente sobrepasa  $100$  ó  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  en aguas dulces normales.

# Datos hidroquímicos

## ■ Potasio ( $K^+$ ):

- Procede de la meteorización de los feldespatos y de la disolución de depósitos de evaporitas (silvina,  $KCl$  o carnalita,  $KCl MgCl_2$ ).
- El ión potasio tiende a ser fijado irreversiblemente en la formación de arcillas y por adsorción en la superficie de minerales con alta capacidad de intercambio iónico.
- En aguas subterráneas no suele sobrepasar los  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , a excepción de algunas salmueras. En ocasiones, más altas concentraciones pueden ser indicio de contaminación por vertidos de aguas residuales.

# Datos hidroquímicos

- **Sílice ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ):**
  - Procede mayoritariamente de la meteorización por hidrólisis de feldspatos y silicatos en general. El cuarzo o la sílice amorfa, de baja solubilidad, no son fuentes significativas de la sílice en el agua.
  - Aunque la sílice disuelta suele representarse como  $\text{SiO}_2$ , en la mayoría de las aguas naturales aparece como  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  que no comienza a disociarse hasta valores de pH superiores a 9.
  - Por lo general, el valor de  $\text{SiO}_2$  en agua subterránea sobrepasa los 3-8 mg. L<sup>-1</sup>.

# Datos hidroquímicos

## ■ Constituyentes minoritarios:

- El ión **fluoruro** ( $F^-$ ) suele relacionarse con la alteración de rocas plutónicas. Su concentración raramente supera los  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .
- El ión **bromuro** ( $Br^-$ ) se comporta de modo similar al  $Cl^-$  pero es mucho menos abundante. En agua de mar está en concentraciones de  $65 \text{ mg.L}^{-1}$ . La relación  $Cl^-/Br^-$  es generalmente mucho mayor en aguas continentales que en el agua marina.
- El ión **yoduro** ( $I^-$ ) suele aparecer solo como elemento traza. Su concentración parece estar notablemente influenciada por procesos bioquímicos. En agua del mar su concentración es de  $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$ .

# Datos hidroquímicos

---

## ■ Constituyentes minoritarios:

- El **boro** (B), esencial en pequeñas cantidades para el crecimiento de las plantas, en concentraciones altas tiene una elevada toxicidad para ciertos cultivos. Procede de la alteración de rocas ígneas, gases volcánicos, terrenos evaporíticos, detergentes y aguas residuales. En agua del mar su concentración es de 4,6 mg.L<sup>-1</sup>.
- El ión **estroncio** (Sr<sup>2+</sup>) procede de sales de Sr asociadas a rocas carbonatadas y de aportes de agua de mar.

# Datos hidroquímicos

## ■ Constituyentes minoritarios:

- El **fósforo** en las aguas naturales se encuentra como ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Al igual que el nitrato, es un nutriente esencial para las plantas pero se encuentra en concentraciones mucho menores que éste en las aguas. Tiene una acusada tendencia a formar iones complejos y compuestos de baja solubilidad con un extenso número de metales y también a ser adsorbido por minerales de la arcilla. Las principales fuentes de fosfato se asocian a la alteración de rocas ígneas o sedimentarias marinas, a los fertilizantes fosfatados, a las aguas residuales de origen urbano (detergentes) y ganadero.

# Datos hidroquímicos

## ■ Constituyentes minoritarios:

- El **hierro** suele encontrarse en el agua en forma de  $\text{Fe}^{2+}$  aunque puede presentarse como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$  y  $\text{FeOH}^+$  en función del pH, contenido en oxígeno y dependiendo a menudo del contenido en otros iones (carbonatos, bicarbonatos, sulfatos...). Su concentración en el agua está controlada por procesos de equilibrio químico como oxidación-reducción y precipitación-disolución de hidróxidos, carbonatos y sulfuros, por la formación de complejos (sobre todo con materia orgánica) y también por la actividad metabólica de animales y plantas. Valores entre 1 y 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pueden ser comunes, aunque lo normal es que se encuentre por debajo de 0,1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

# Datos hidroquímicos

---

## ■ **Materia orgánica:**

- La materia orgánica procede de los procesos metabólicos de los organismos autótrofos y de la descomposición de la biomasa. En general, se trata de hidratos de carbono, ácidos carboxílicos, aminoácidos, aminas, polipéptidos, fenoles, ácidos grasos y sustancias húmicas solubles (ácidos húmicos y fúlvicos).

# Datos hidroquímicos

## ■ Gases en disolución:

- La disolución de gases en el agua está regida por la ley de Henry. En condiciones de equilibrio se cumple que  $H = [\text{gas}]_{\text{aire}} / [\text{gas}]_{\text{agua}}$ . H es la constante de Henry, cuyo valor depende de la temperatura y del soluto.
- Si H está dada en  $\text{atm.L}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , la ley de Henry se expresa :  $H = P / [\text{gas}]_{\text{agua}}$  donde P es la presión parcial del gas en la atmósfera.
- La constante de Henry para los gases más habituales es :

Especie	H (25 °C)
O <sub>2</sub>	769
NO <sub>2</sub>	526
CO <sub>2</sub>	29,4
NH <sub>3</sub>	0,016

# Datos hidroquímicos

- **Oxígeno disuelto ( $O_2$ ):**
  - Su importancia deriva de su capacidad de oxidación de diferentes constituyentes y de modificar, por ello, la solubilidad de los mismos.
  - La fuente mayoritaria de oxígeno disuelto en aguas en contacto con el aire es la atmósfera. Una fuente indirecta es también la fotosíntesis.
  - Aunque el oxígeno disuelto se puede consumir en procesos de oxidación de materia orgánica en la superior de la zona no saturada, su contenido en aguas subterráneas profundas puede ser significativo. En ciertas condiciones, las aguas anóxicas son frecuentes.
  - El contenido en oxígeno disuelto puede llegar incluso a valores de saturación:  $13,3 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $7,6 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $30^\circ\text{C}$ .

# Datos hidroquímicos

---

- **Dióxido de carbono disuelto ( $\text{CO}_2$ ):**
  - Su importancia deriva de su incidencia en el sistema carbonato-bicarbonato: formación de iones carbonato y bicarbonato, acidez del agua.
  - El  $\text{CO}_2$  disuelto en el agua puede ser de origen atmosférico (advección o disuelto en el agua de infiltración), biogénico (procesos de transformación de la materia orgánica, respiración de las raíces y microorganismos, inorgánico), inorgánico (desgasificación al precipitar carbonatos) o endógeno (relacionado con procesos magmáticos).

# Datos hidroquímicos

---

## ■ Temperatura:

- Es un parámetro importante, ya que controla la solubilidad de determinadas sustancias (p.e.  $\text{CaCO}_3$ ).
- Se considera 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 y estacionales de la temperatura ambiente. Por debajo de esa zona el factor preponderante es el gradiente geotérmico (variación de la temperatura con la profundidad, que en general es de  $3^\circ\text{C}/100\text{ m}$ ).

# Datos hidroquímicos

---

## ■ Temperatura:

- Aunque la temperatura de las aguas subterráneas es muy poco variable, 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.

# Datos hidroquímicos

- **Conductividad, residuo seco y total de sólidos disueltos:**
  - A medida que la concentración iónica aumenta, aumenta también hasta cierto límite la **conductividad** ( $E_c$ ) o capacidad de un agua para conducir la corriente eléctrica. La unidad de medida es el  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (microsiemens/cm) ó como resistividad, en  $\mu\text{ohm}/\text{cm}$  (microhmio/cm). La conductividad depende de la temperatura.
  - Los valores normales de conductividad en aguas dulces están entre 100 y 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , en el agua de mar es del orden de 45.000 y en salmueras puede alcanzar los 100.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

# Datos hidroquímicos

- **Conductividad, residuo seco y total de sólidos disueltos:**
  - 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, incluyendo volátiles. No es exactamente igual al RS debido a procesos de deshidratación, pérdidas de CO<sub>2</sub>, etc. que tienen lugar al calentar el agua a 110 °C para obtener el residuo seco.
  - Diversos factores (tipo de ión, grado de disociación, movilidad iónica, etc..) determinan que conductividad y RS o TSD no sean equivalentes ( $TDS \approx 0.66 E_c$ ).

# Datos hidroquímicos

---

## ■ pH:

- En 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 biogeoquímicos de las aguas subterráneas naturales (equilibrio carbonático, procesos redox, etc..).
- A su vez puede estar controlado por reacciones de precipitación-disolución, adsorción y complejación-disociación, por lo que su determinación debe hacerse en el momento del muestreo. El pH varía con la temperatura hasta en un 8% por lo que debe referirse a la temperatura de medida in situ.

# Datos hidroquímicos

## ■ Alcalinidades TAC y TA:

- La alcalinidad de un agua mide su capacidad para neutralizar ácidos. Así, la alcalinidad TAC mide la capacidad de neutralización hasta  $\text{pH}=4,5$  y la alcalinidad TA hasta  $\text{pH}=8,3$ .
- En la mayoría de las aguas naturales la alcalinidad está producida 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.
- El valor de TAC se expresa como  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$  y está comprendido por lo común entre 100 y 300  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ , mientras que el de TA suele oscilar entre 0 y 10  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ .

# Datos hidroquímicos

## ■ Dureza:

- La dureza del agua mide la capacidad del agua 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 mide en términos de contenido en Ca y Mg (**dureza total**).
- Los términos **dureza permanente** y **dureza temporal** son menos utilizados, representan la parte de la dureza asociada al  $\text{Cl}^-$  y al  $\text{SO}_4^{2-}$  y la parte a las especies carbónicas, respectivamente.
- La dureza suele expresarse en  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$  o en grados franceses :  $^\circ\text{F} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ .
- Las aguas duras son, en general, incrustantes en tanto que las blandas suelen ser agresivas.

# Datos hidroquímicos

- **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  $\text{mg.L}^{-1}$ .
  - La demanda bioquímica de oxígeno es la cantidad de oxígeno precisa para eliminar, por procesos biológicos aerobios, la materia orgánica contenida en un litro agua. Suele referirse a un periodo de cinco días. En aguas subterráneas la  $\text{DBO}_5$  suele ser inferior a 1  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ .
  - En ocasiones a la DBO, se le llama 'demanda biológica de oxígeno'.

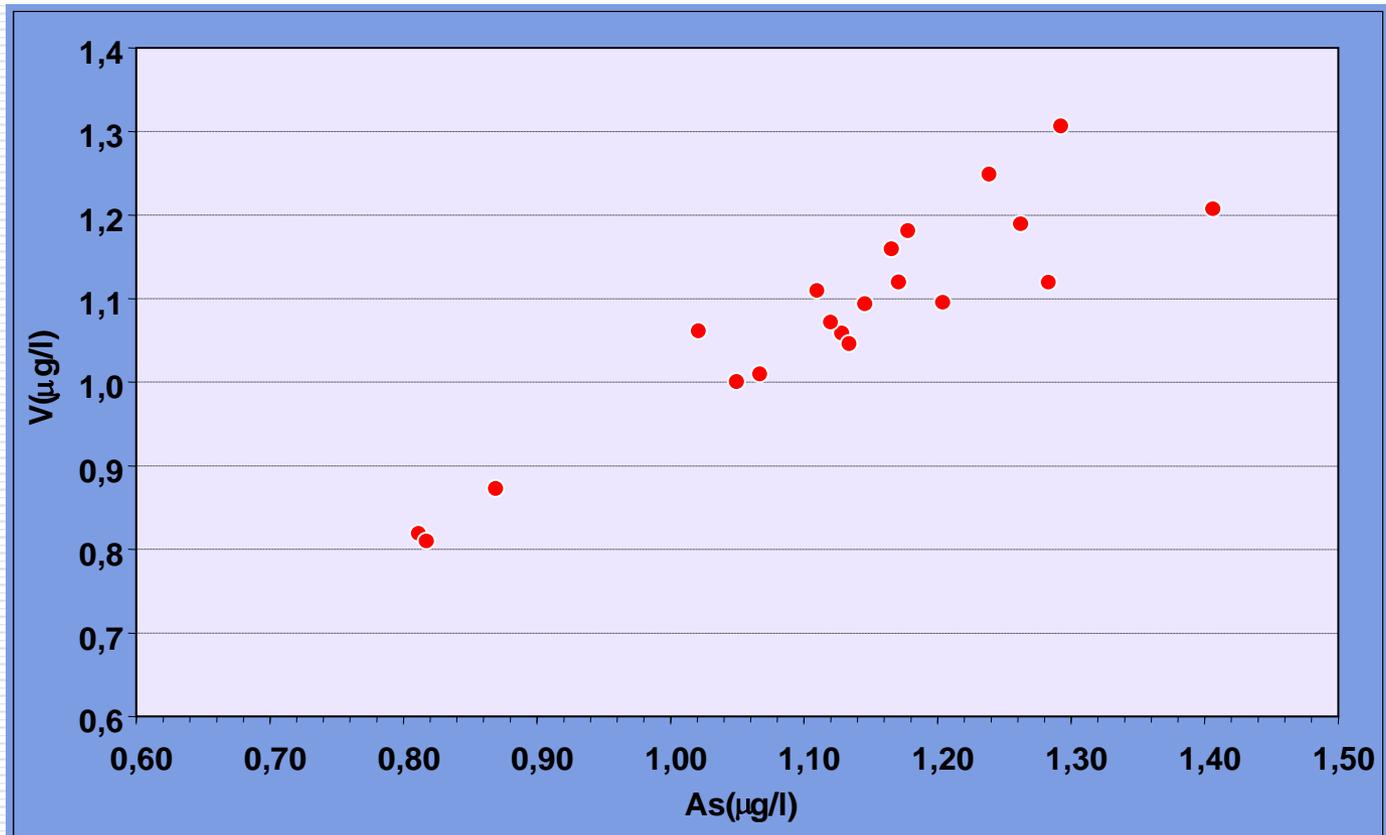
# Representación de datos

---

- Se utilizan representaciones gráficas para obtener una visualización sencilla y lo más completa posible de composición y características químicas de las aguas.
- Variación muestral:
  - Diagramas divariantes
  - Diagramas de barras Collins
  - Diagramas circulares
  - Diagrama de Piper-Hill-Langelier
  - Diagrama de Stiff modificado
  - Diagrama Schoeller
  - Diagrama radial
- Variación espacial:
  - Mapas de distribución espacial
    - Mapas de isolíneas
    - Mapas de puntos escalados

# Representación de datos

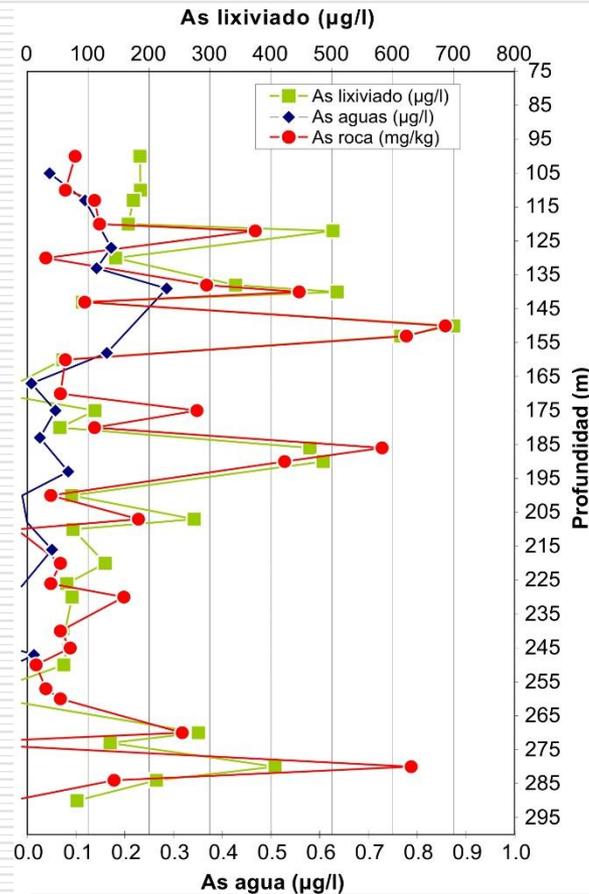
- Diagramas divariantes:
  - Se utilizan para representar la variación de un parámetro con respecto a otro.



# Representación de datos

## ■ Diagramas divariantes:

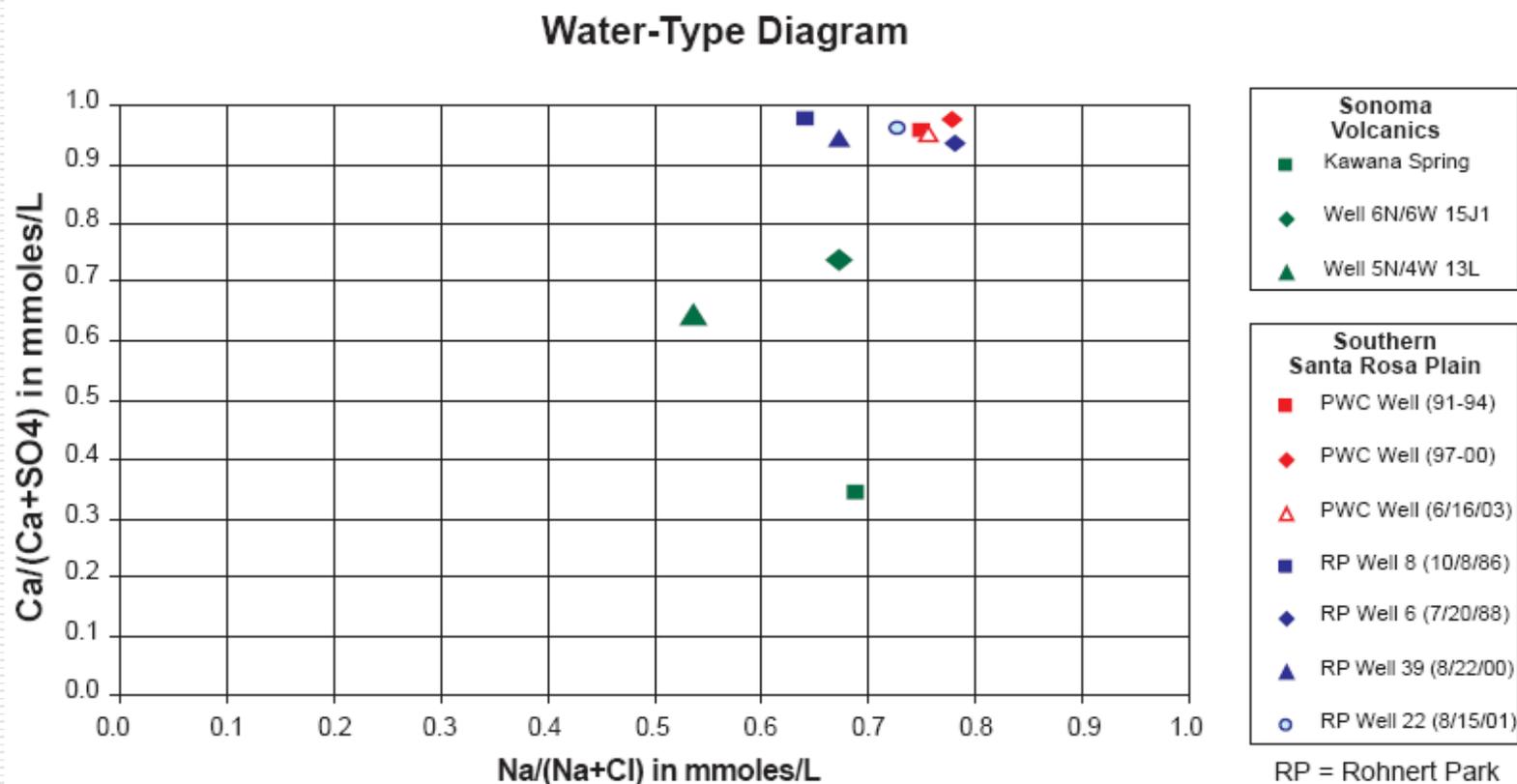
- En ocasiones, permiten visualizar la variación de varios parámetros con respecto a otro.



# Representación de datos

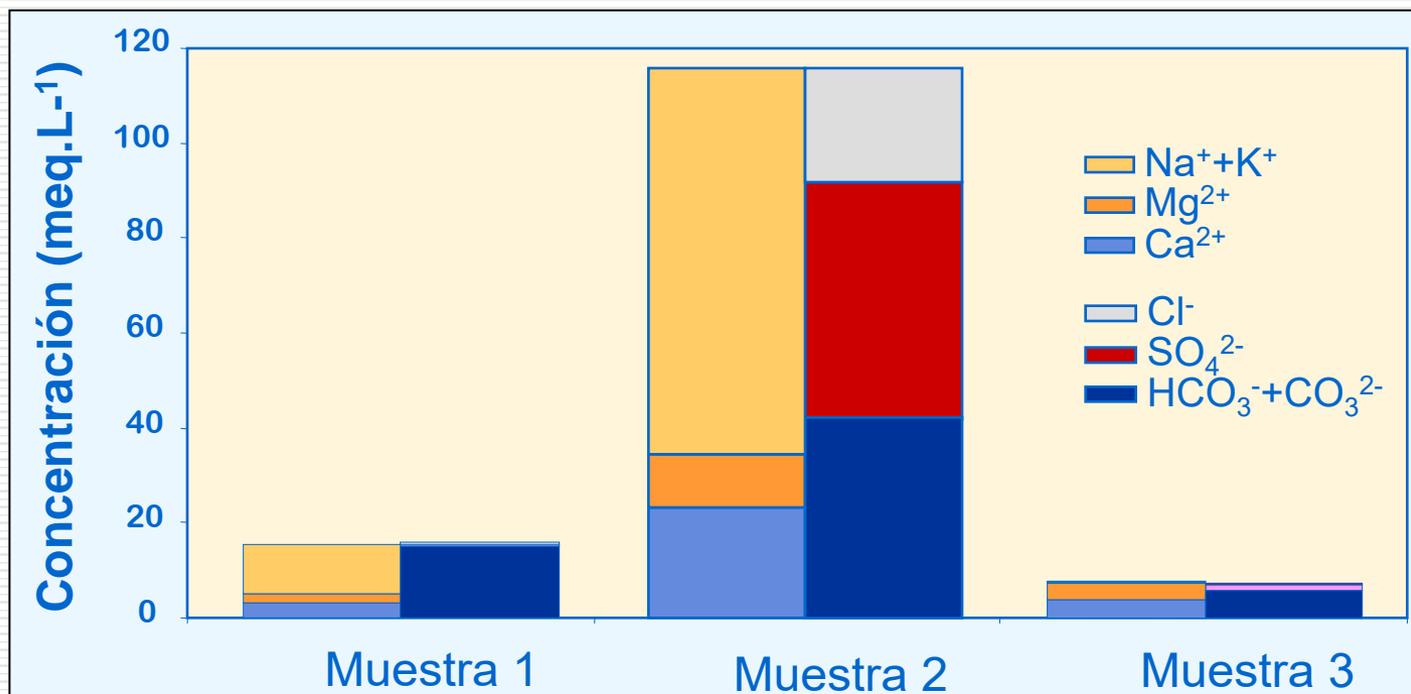
## ■ Diagramas divariantes:

- Otras veces se utilizan para visualizar la variación de índices, o relaciones, con respecto a otros.



# Representación de datos

- **Diagramas de barras Collins (diagramas de balance iónico):**
  - Representan la composición del agua en meq.L<sup>-1</sup> ó % de meq.L<sup>-1</sup> de iones mayoritarios. Los cationes se proyectan a la izda. y los aniones a la dcha.



# Representación de datos

---

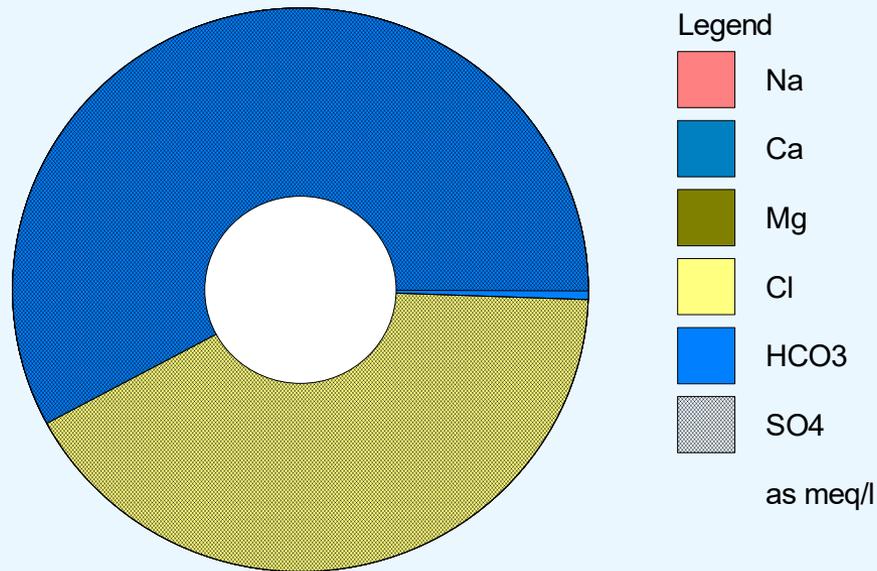
## ■ Diagramas circulares:

- Son equivalentes a los de barras, aunque se representan cationes y aniones en el mismo círculo, donde además se puede representar otro parámetro (p.e. TSD) como un círculo interior.
- Solo permiten representar la composición de una muestra.
- Pueden ser representados en mapas, con lo que se obtiene una visualización rápida de la variación espacial de la composición del agua.

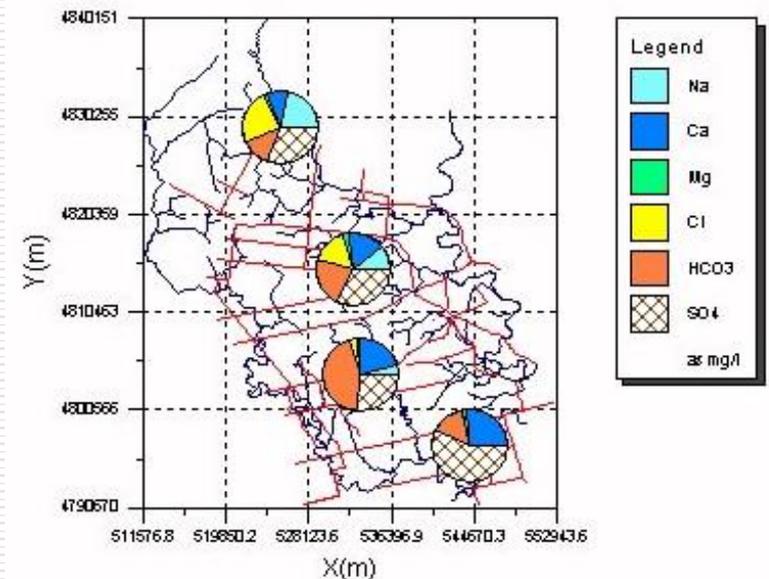
# Representación de datos

## ■ Diagramas circulares:

13B, 16/03/2005



Site Map with Pie Diagrams



# Representación de datos

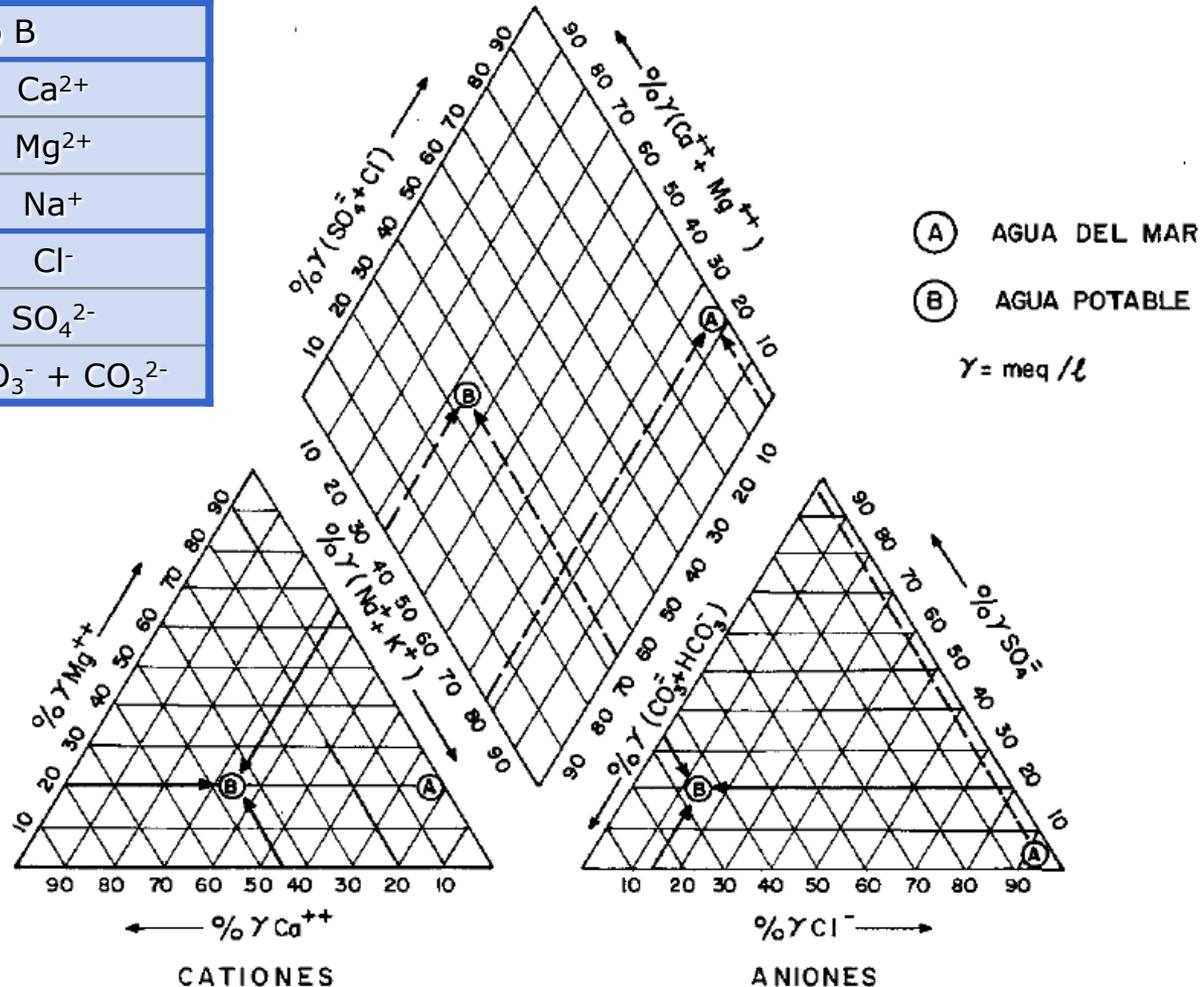
## ■ Diagrama de Piper-Hill-Langelier:

- Está formado por dos triángulos equiláteros, donde se representa, respectivamente, la composición aniónica y catiónica del agua y un campo central romboidal en el que se representa la composición del agua deducida a partir de aniones y cationes.
- Es necesario recalcular las concentraciones de los iones expresadas en meq.L<sup>-1</sup> 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  $\text{Mg}^{2+}$ .

# Representación de datos

## ■ Diagrama de Piper-Hill-Langelier:

Punto B	
45%	Ca <sup>2+</sup>
20%	Mg <sup>2+</sup>
35%	Na <sup>+</sup>
15%	Cl <sup>-</sup>
20%	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
65%	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>



# Representación de datos

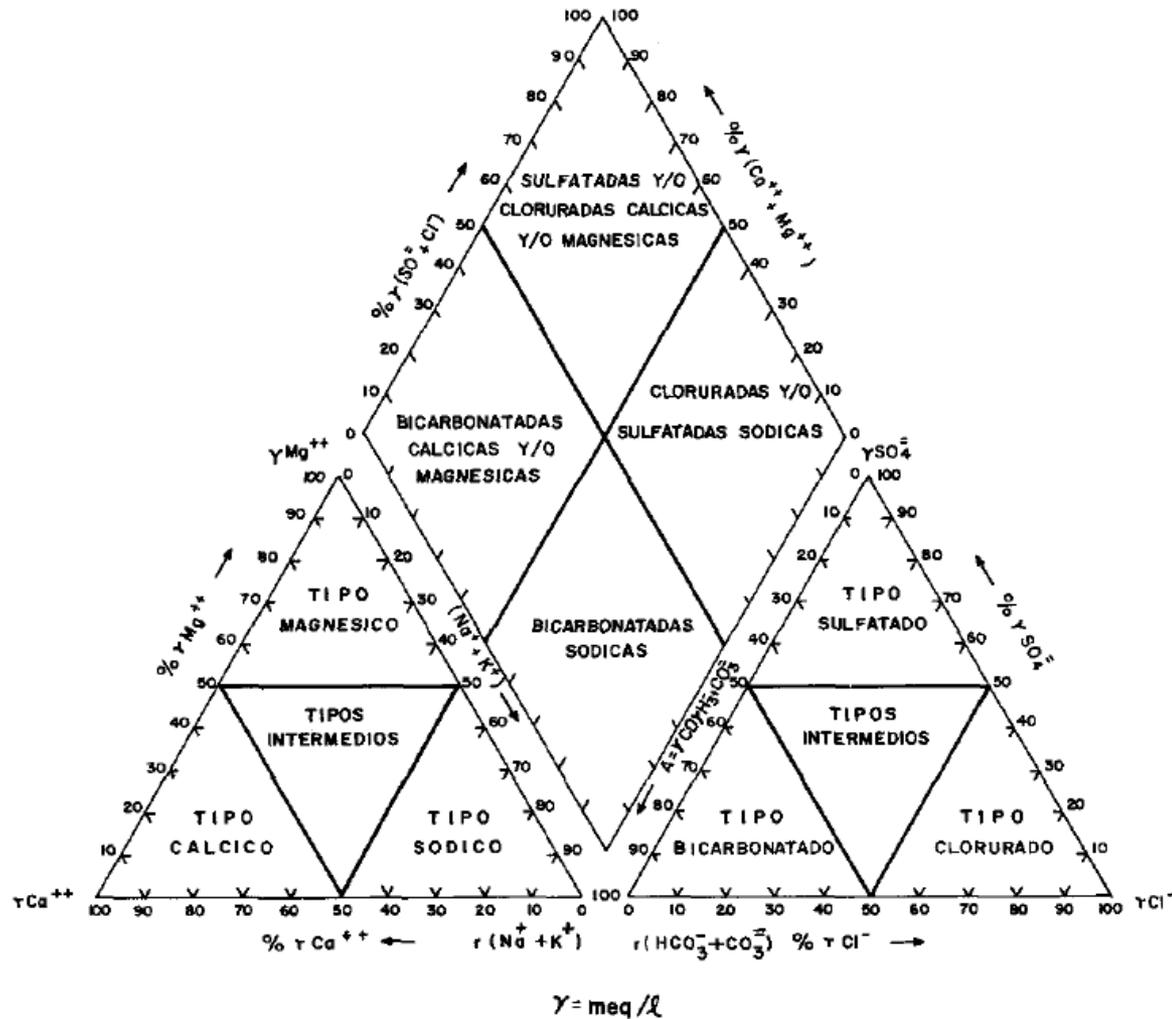
---

## ■ Diagrama de Piper-Hill-Langelier:

- En este tipo de diagramas no se representan concentraciones absolutas.
- Frente a este inconveniente y la imposibilidad de representar más de tres iones por triángulo, estos diagramas permiten reflejar las variaciones causadas por mezclas de aguas, precipitaciones-disoluciones, procesos de intercambio iónico, etc.; en definitiva, los diagramas permiten ilustrar la evolución hidroquímica de las aguas.
- Permiten establecer de forma directa el tipo de agua en relación a las **facies hidroquímicas**.

# Representación de datos

## ■ Diagrama de Piper-Hill-Langelier:



# Representación de datos

## ■ Diagrama de Piper-Hill-Langelier:

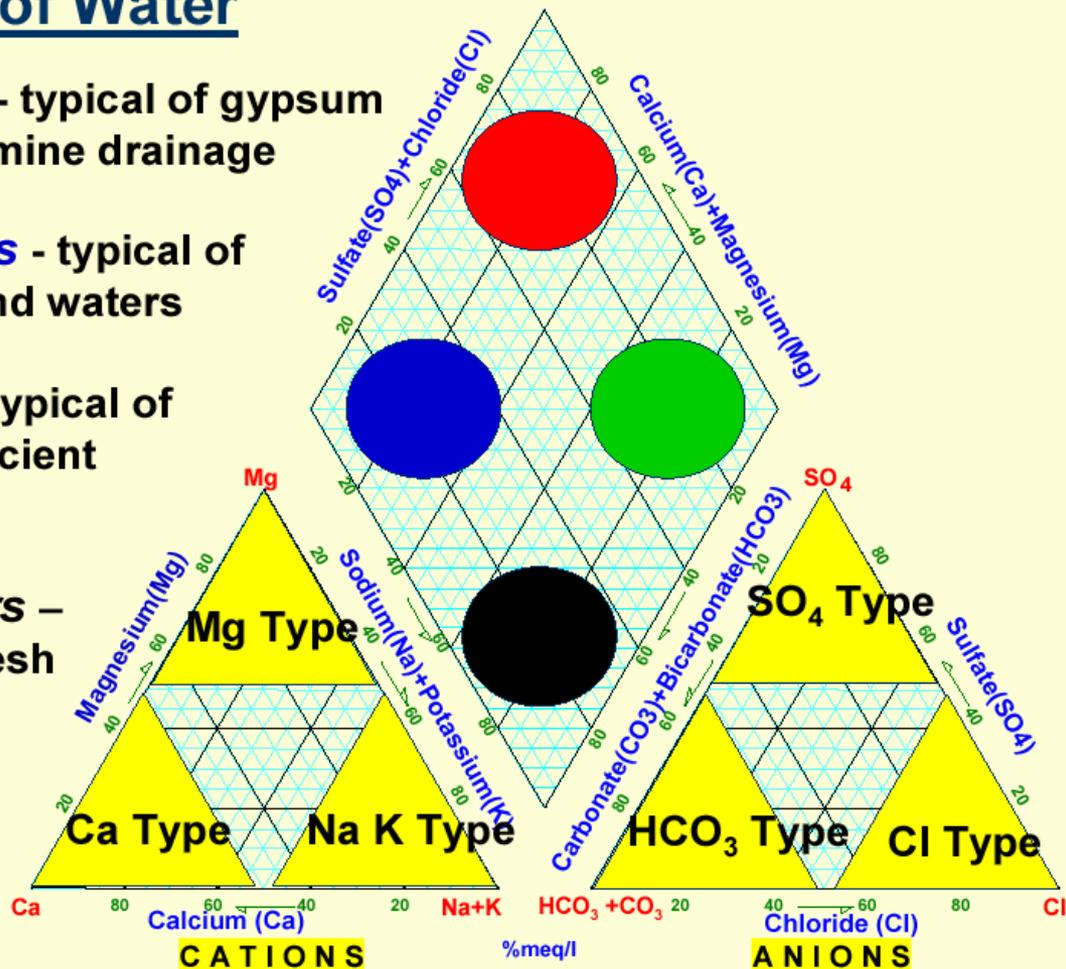
### Classification of Water

● **Ca-SO<sub>4</sub> waters** - typical of gypsum ground waters and mine drainage

● **Ca-HCO<sub>3</sub> waters** - typical of shallow, fresh ground waters

● **Na-Cl waters** - typical of marine and deep ancient ground waters

● **Na-HCO<sub>3</sub> waters** – typical of deeper fresh ground waters influenced by ion exchange



# Representación de datos

- **Diagrama de Stiff modificado:**
  - Consiste en tomar, sobre semirrectas paralelas, segmentos proporcionales a la concentración de cada ión ( $\text{meq.L}^{-1}$ ) y unir los extremos para formar un polígono. Aunque la disposición de los iones en cada semirrecta es opcional, suele utilizarse la que se presenta en la fig.
  - Permite apreciar rápidamente los valores de las relaciones iónicas con respecto a la unidad y la variación de las relaciones entre cationes y entre aniones de una muestra.
  - La forma de cada polígono orienta sobre el tipo de agua, y su tamaño da una idea relativa del contenido iónico total del agua.
  - Pueden representarse en un mapa, con lo que se visualiza rápidamente la variación espacial.

# Representación de datos

## ■ Diagrama de Stiff modificado:

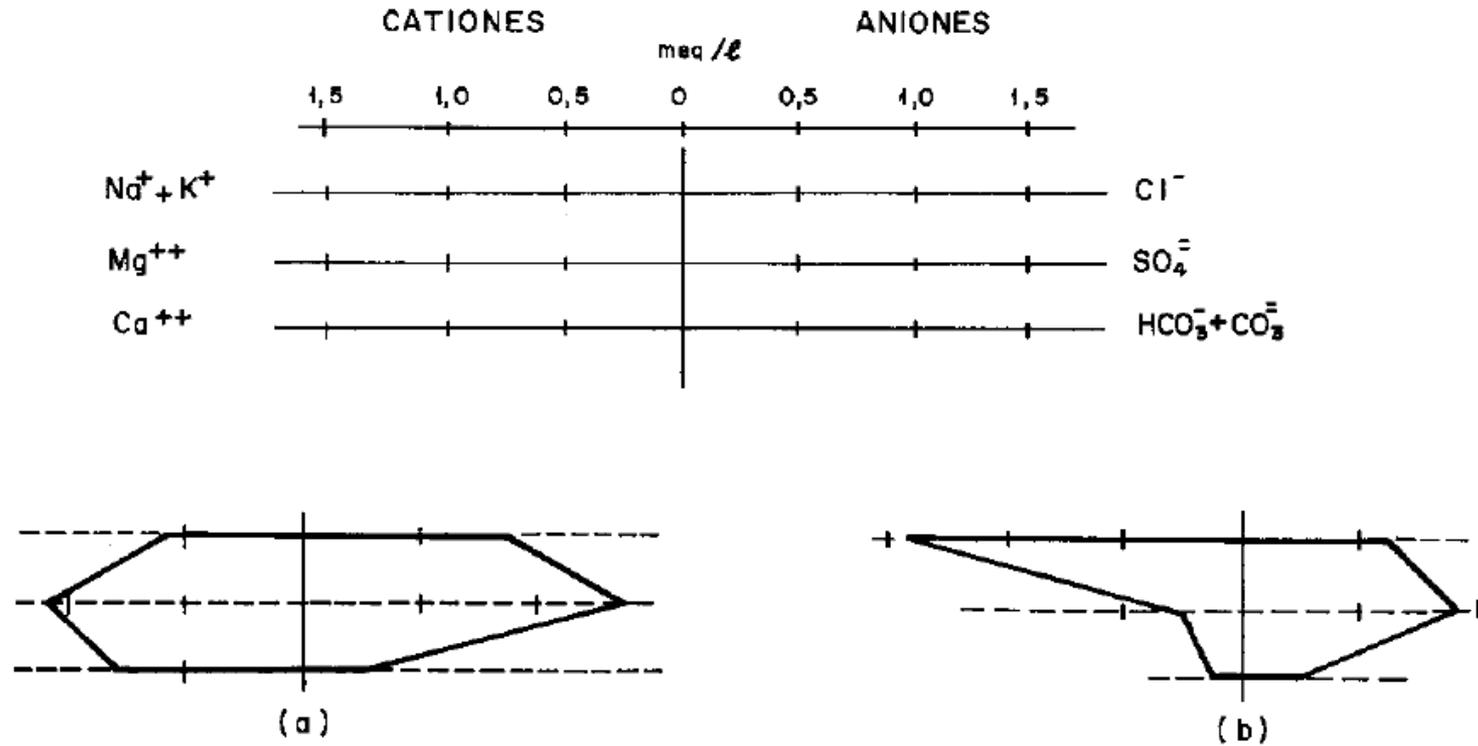
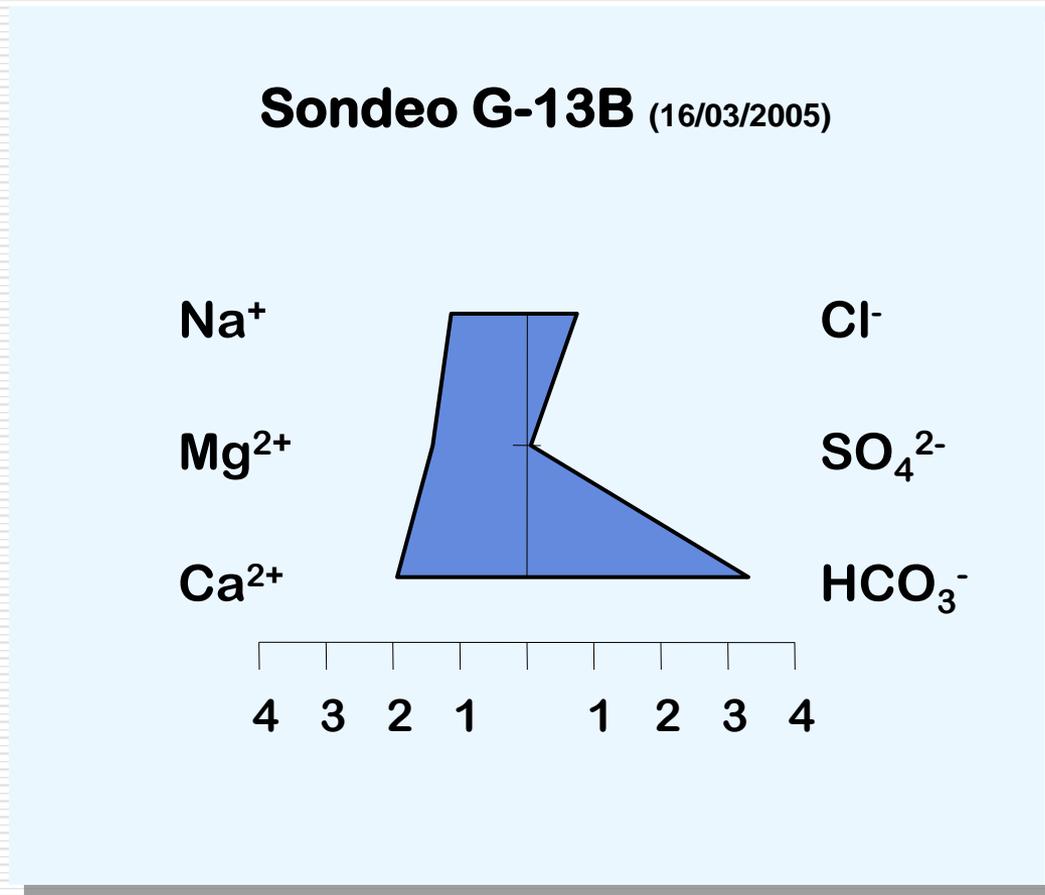


Figura 2.- DIAGRAMA DE STIFF MODIFICADO Y REPRESENTACION DE DOS TIPOS DE AGUA.

(a) Sulfatada magnésica (b) Sulfatada sódica

# Representación de datos

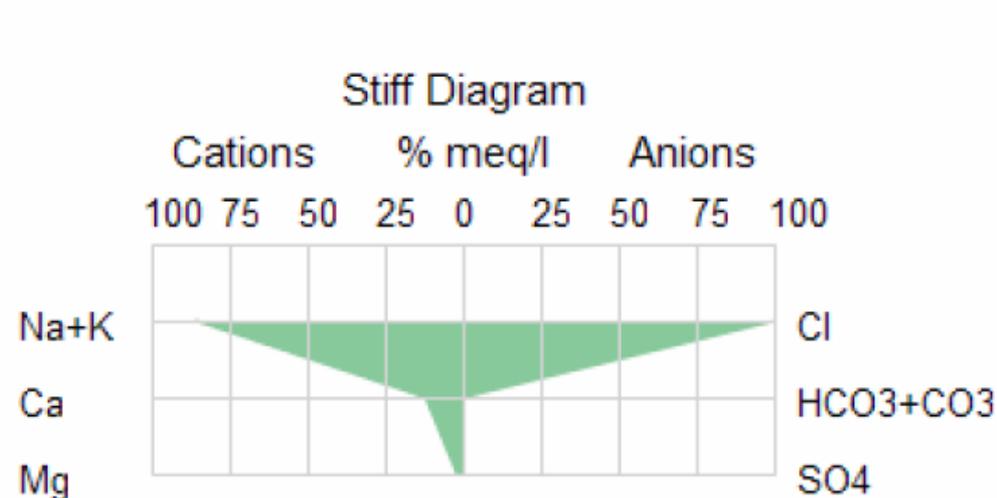
## ■ Diagrama de Stiff modificado:



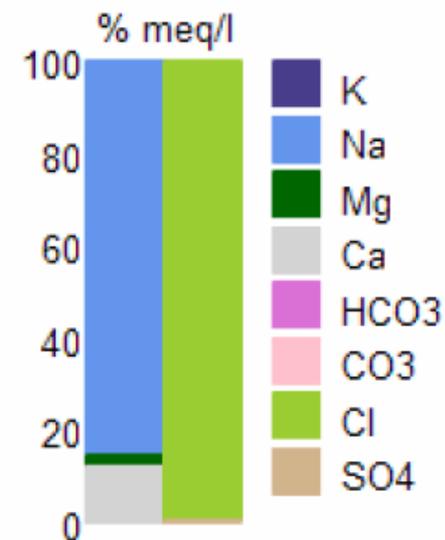
# Representación de datos

## ■ Diagrama de Stiff modificado:

Unit	Ca	Mg	Na	K	Cl	Br	I	SO4	HCO3	CO3
mg/l	4350	450	34965		62800			101	98	
meq/l	217.07	37.04	1520.88		1771.51			2.1	1.61	
%meq/l	12.23	2.09	85.68		99.79			0.12	0.09	

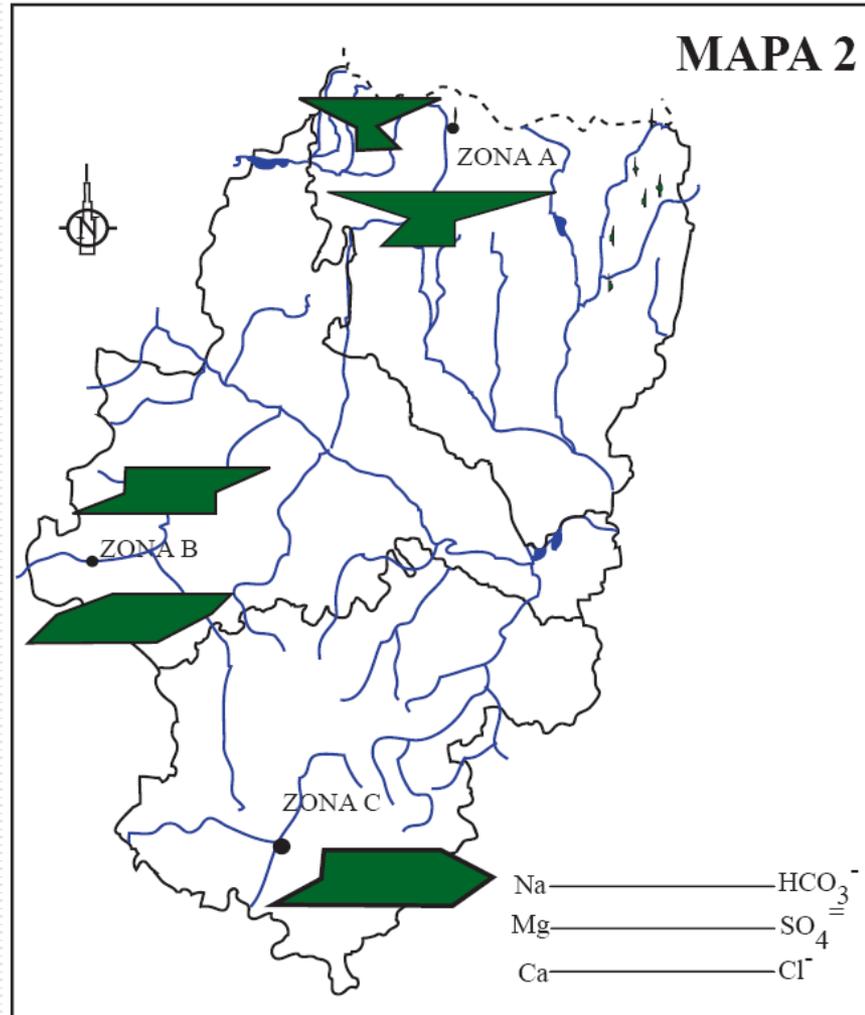


Collins Bar Diagram



# Representación de datos

## ■ Diagrama de Stiff modificado:



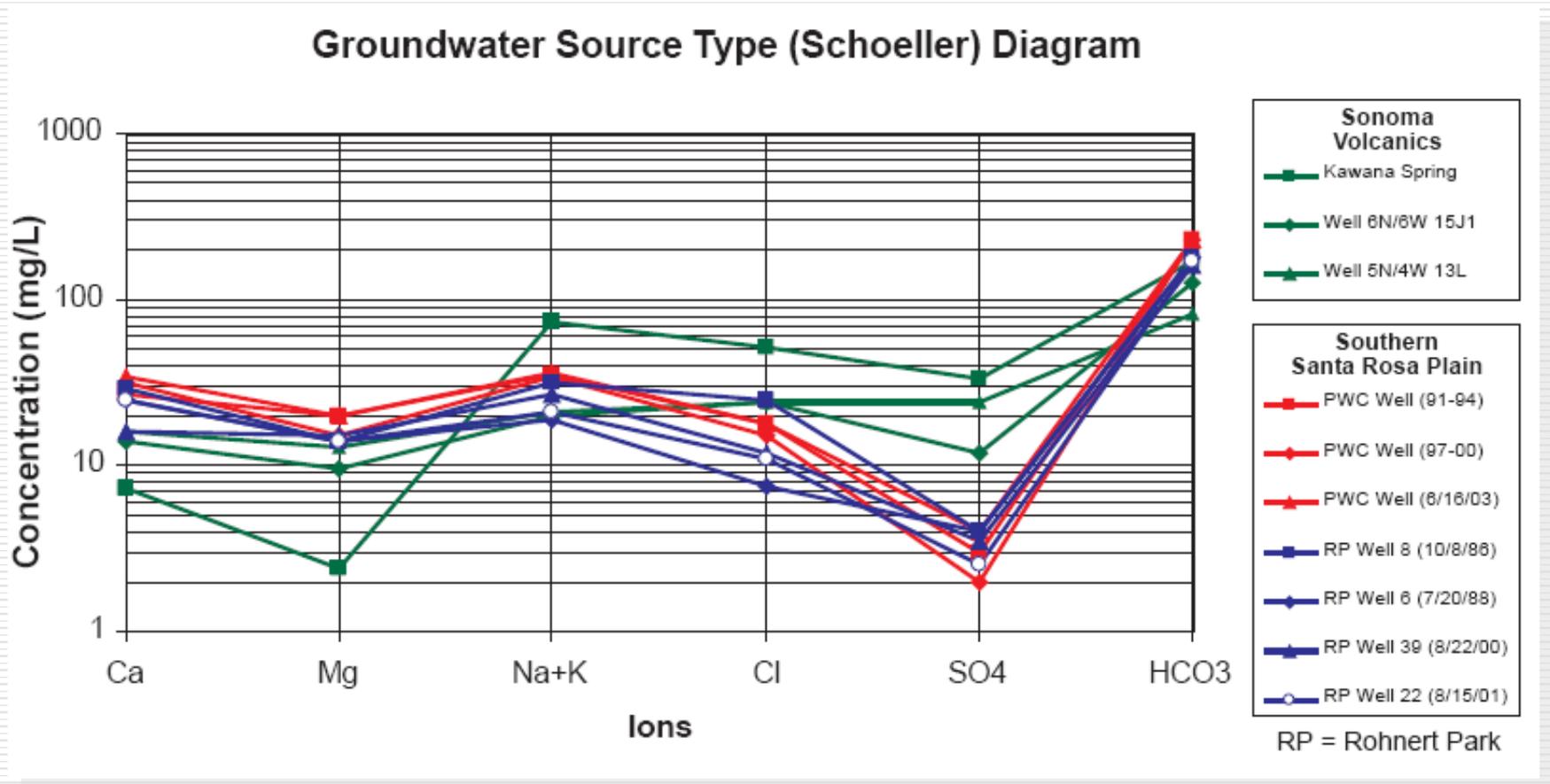
# Representación de datos

## ■ Diagrama de Schoeller:

- También llamado 'spider', permite representar varias muestras en un mismo diagrama, para que puedan ser comparadas.
- La visualización de la concentración (en ppm,  $\text{mg.L}^{-1}$  ó  $\text{meq.L}^{-1}$ ) de los diferentes iones no es directa al utilizar una escala semilogarítmica. Los iones se representan en el eje X, cationes a la izda. y aniones a la derecha.
- Es apropiado para estudiar evoluciones temporales de aguas en un mismo punto y variaciones composicionales en muestras de diferentes localidades.

# Representación de datos

## ■ Diagrama de Schoeller:



# Representación de datos

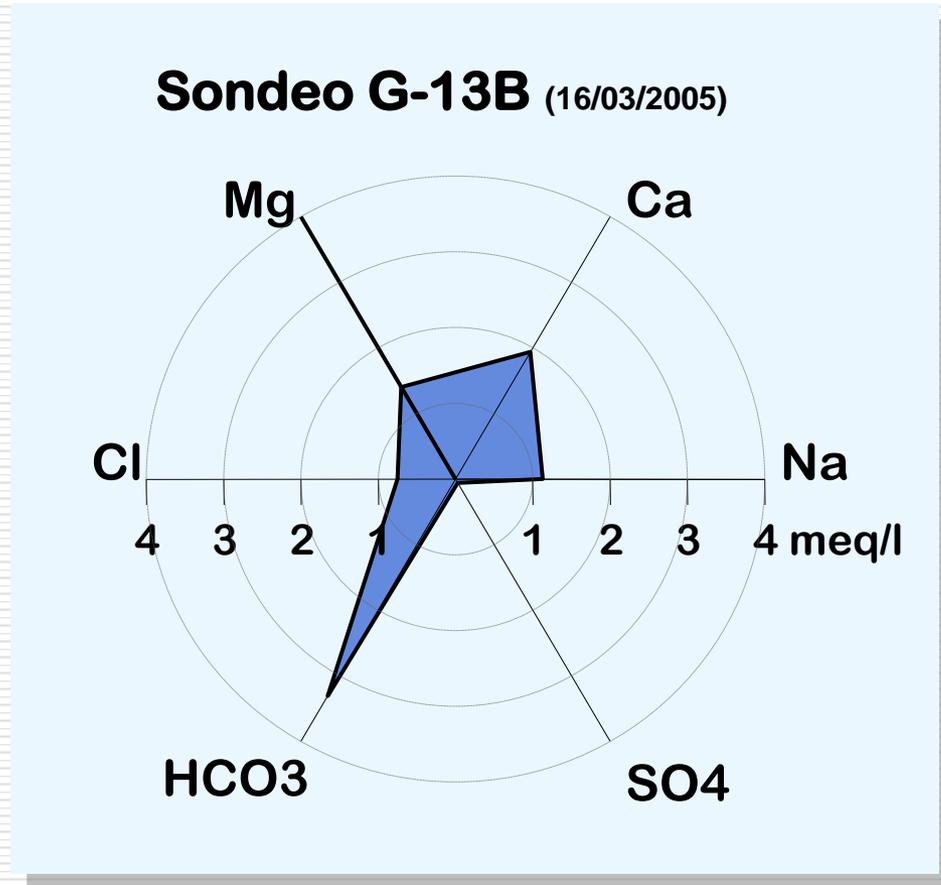
---

## ■ Diagrama radial:

- Solo permiten representar una o dos muestras.
- Como en el caso de los diagramas circulares o los diagramas Stiff, pueden ser representados en un mapa, permitiendo visualizar de forma rápida las variaciones espaciales de la composición del agua.

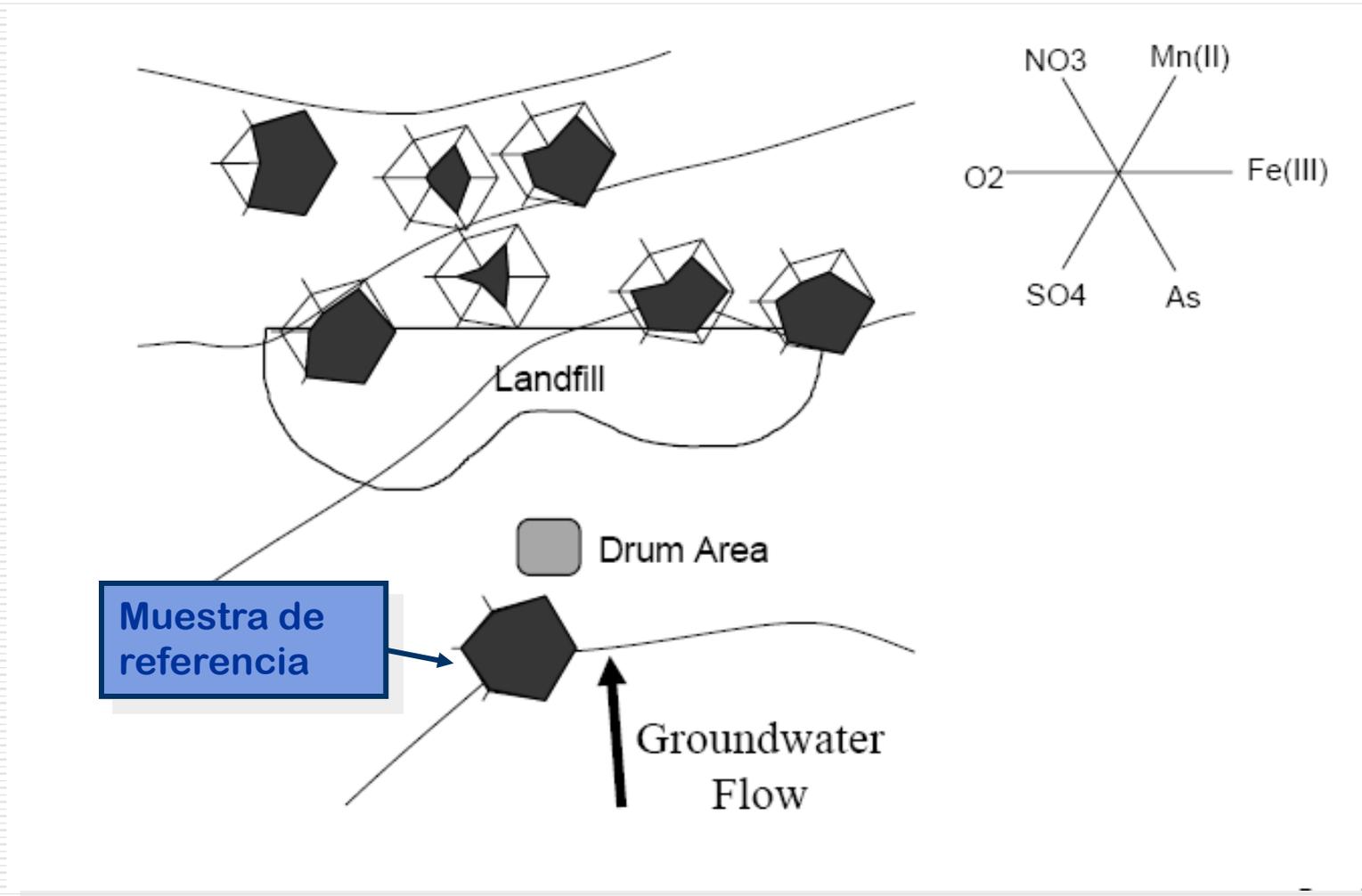
# Representación de datos

## ■ Diagrama radial:



# Representación de datos

## ■ Diagrama radial:



# Representación de datos

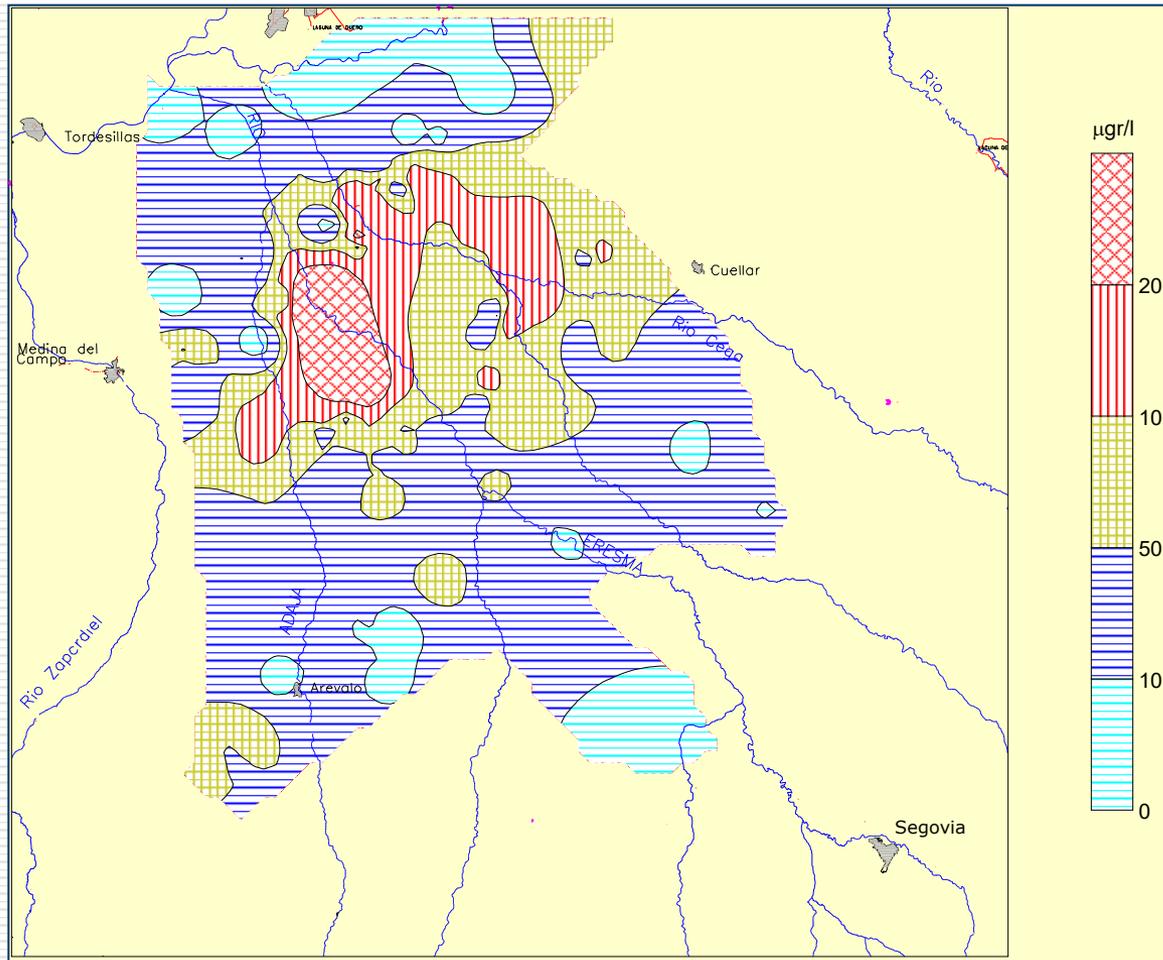
---

## ■ Mapas de isolíneas:

- Incluyen líneas que representan puntos con un mismo valor del parámetro analizado.
- Se determinan mediante técnicas de análisis geoestadístico, normalmente el *kriging* establecido a partir del variograma de mejor ajuste.
- Permiten evaluar la tendencia (gradiente) regional de determinado parámetro e identificar las áreas o sectores 'anómalos' con respecto a esa tendencia regional.

# Representación de datos

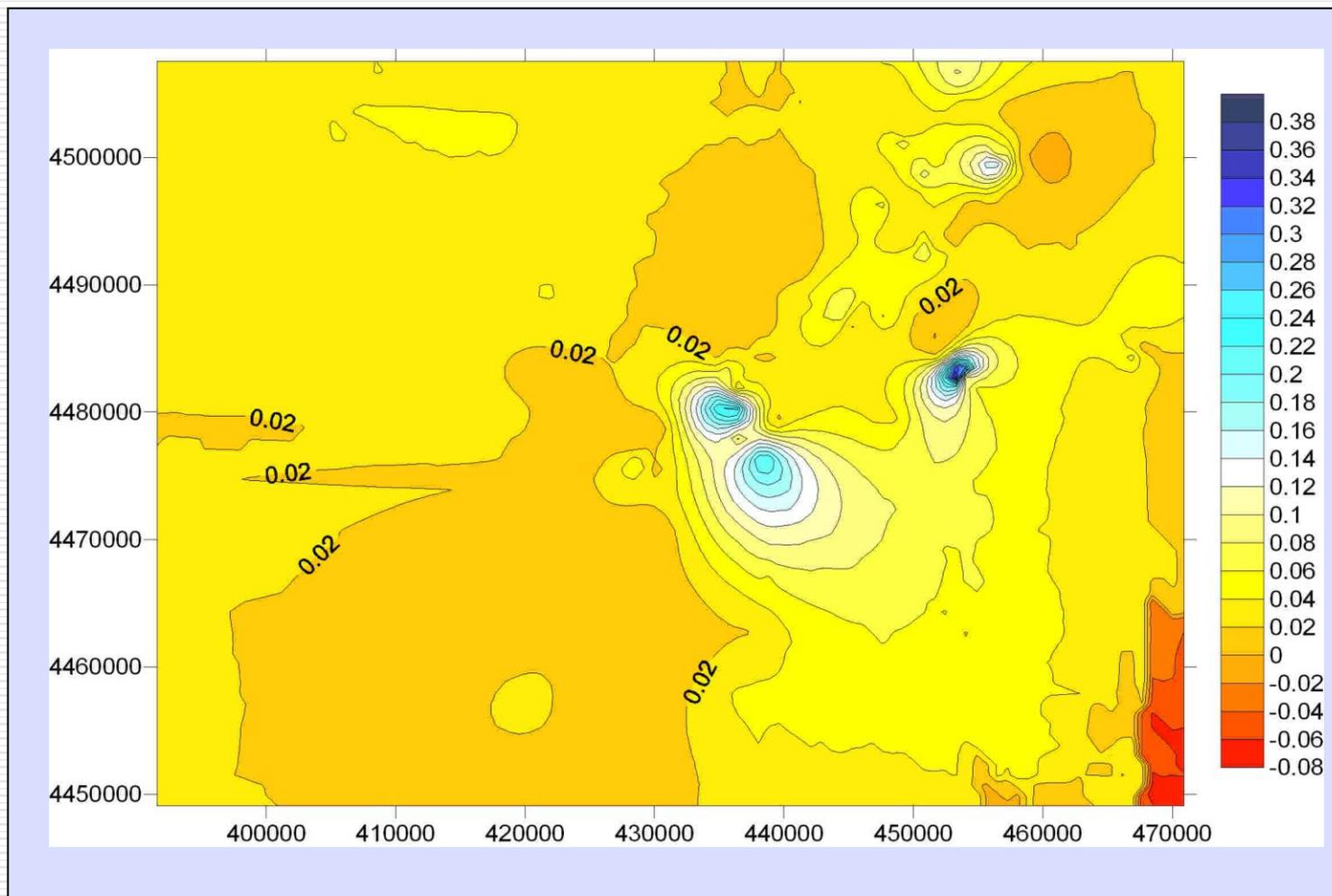
## ■ Mapas de isolíneas:



Distribución de concentración de Arsénico en aguas subterráneas del sector central de la Cuenca del Duero. (Barroso Martín et al., 2002)

# Representación de datos

## ■ Mapas de isolíneas:



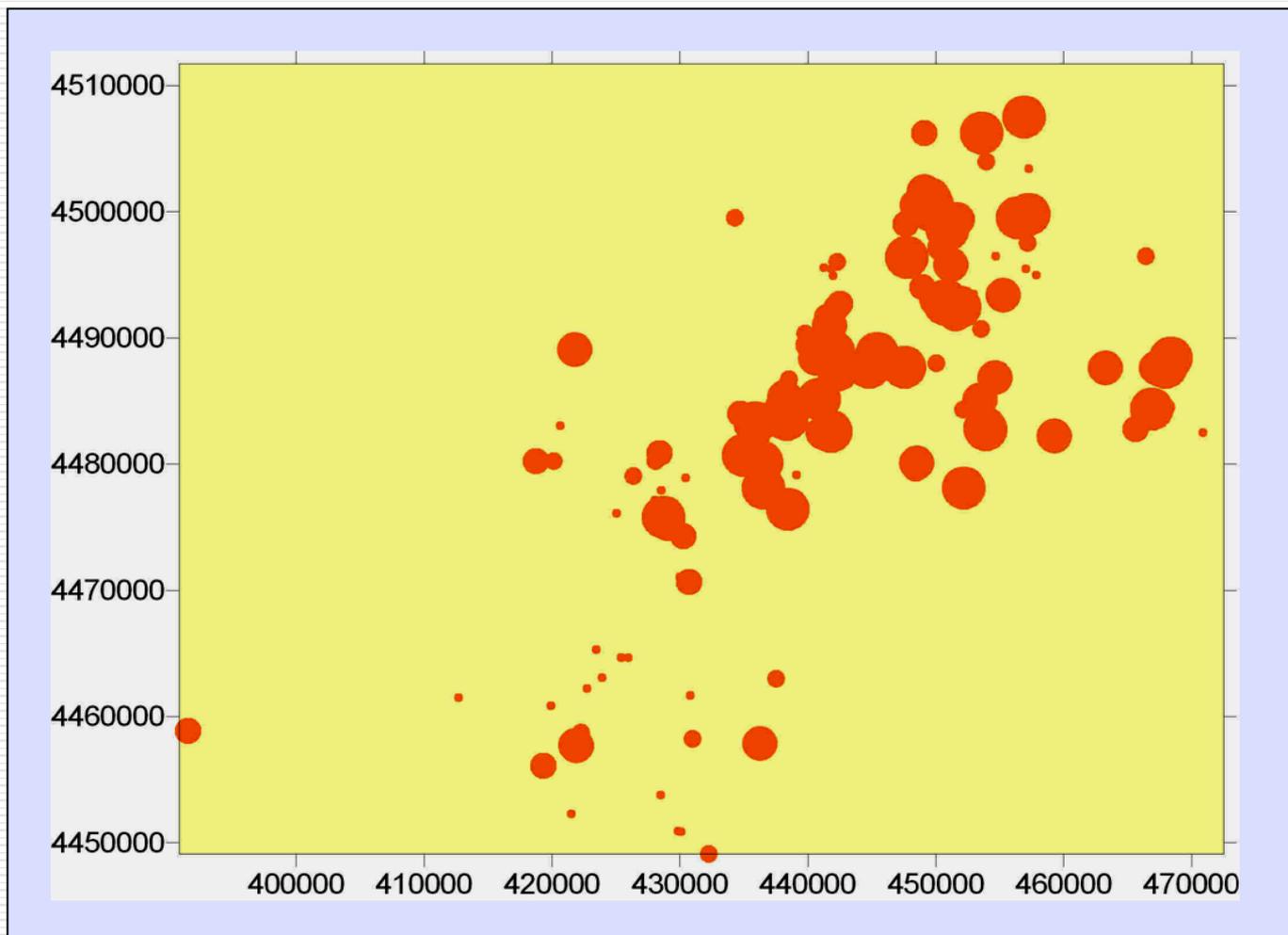
# Representación de datos

---

- **Mapas de puntos escalados:**
  - Se representa el parámetro en el mapa mediante puntos cuyo tamaño es proporcional al valor del parámetro.
  - Una variante es la representación de rangos de valores mediante diferentes colores.
  - La principal ventaja es que ofrecen una información directa sobre la localización de los puntos de muestreo.
  - La principal desventaja es que cuando los puntos están muy próximos, estos se superponen, perdiendo definición.

# Representación de datos

## ■ Mapas de puntos escalados:



# Indices hidroquímicos

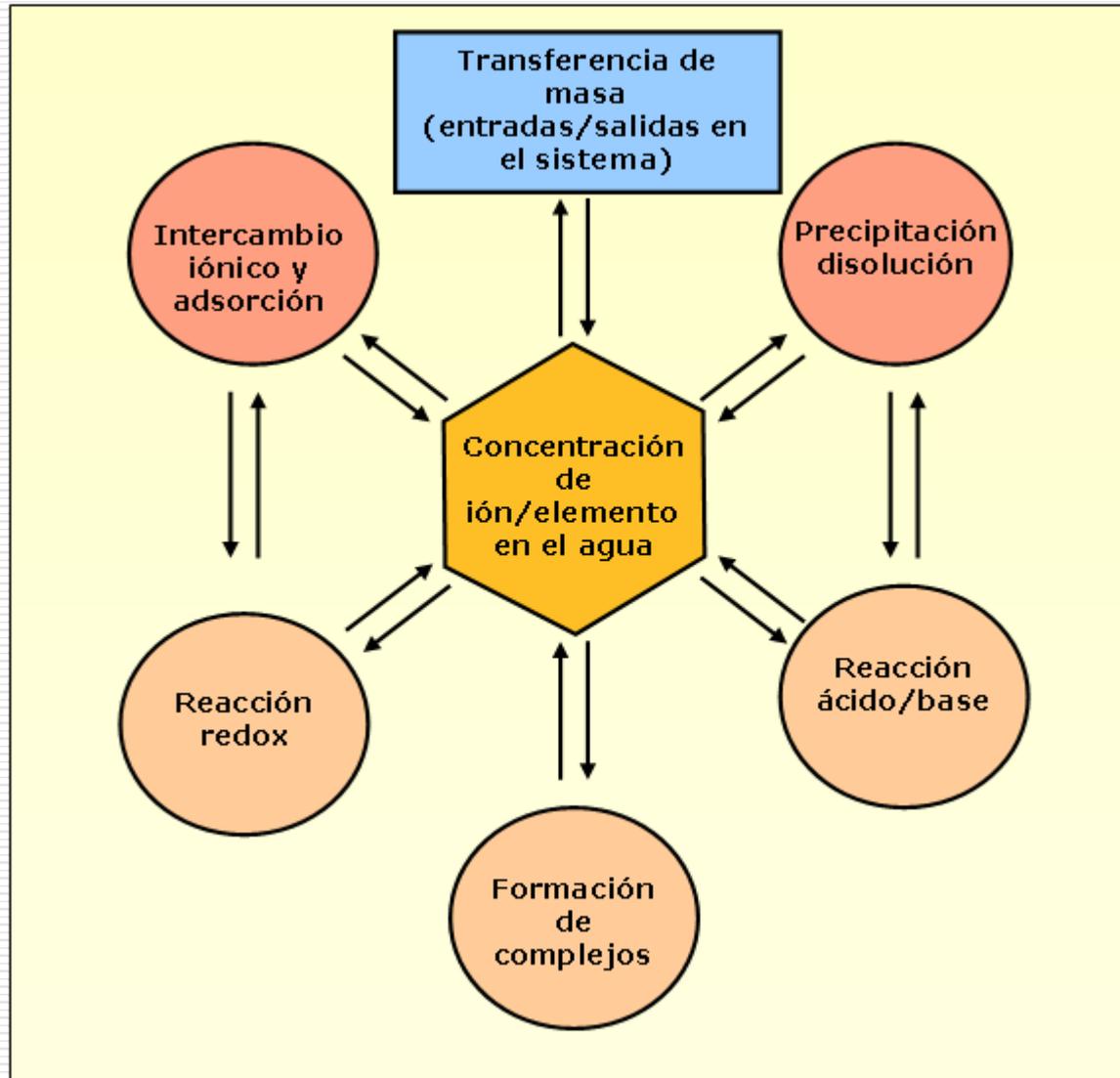
- **Relaciones iónicas** (ayudan a identificar los procesos que ha sufrido el agua subterránea en su evolución):
  - **Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>:**
    - En aguas continentales → 0.3-1.5, en agua de mar → 5.
    - En aguas que sufren mezcla con agua de mar o que circulan por terrenos de formación marina, la relación crece.
    - Detecta fenómenos de intercambio de bases.
  - **Cl<sup>-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>:**
    - En aguas continentales → 0.1-5. En agua de mar → 200-500.
    - En aguas que sufren mezcla con agua de mar o que circulan por terrenos de formación marina, la relación crece.
    - Aumenta con el tiempo de residencia en el acuífero.

# Indices hidroquímicos

---

- **CL<sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>:**
  - En aguas continentales es variable según su origen, en agua de mar → 600.
  - Se utiliza para estudiar el origen de la salinidad del agua.

# Procesos químicos



# Procesos químicos

## ■ Precipitación-disolución:

- En principio, los iones están como especies disueltas hasta que se alcanza el **producto de solubilidad**:

$$K = K_{sp} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4(s)}} = a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}$$

- Pero en la práctica, hay una diferencia entre la actividad calculada y la real, por eso se utiliza el **índice de saturación**:

$$IAP = (a_{Ca^{2+}})_{actual} (a_{SO_4^{2-}})_{actual}$$

Producto de actividad iónica

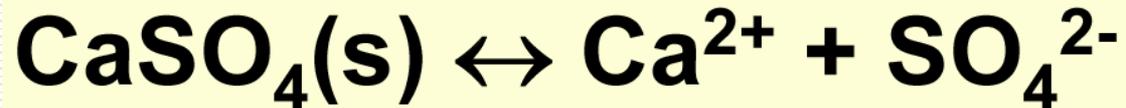
$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K_{SP}}\right)$$

Índice de saturación

# Procesos químicos

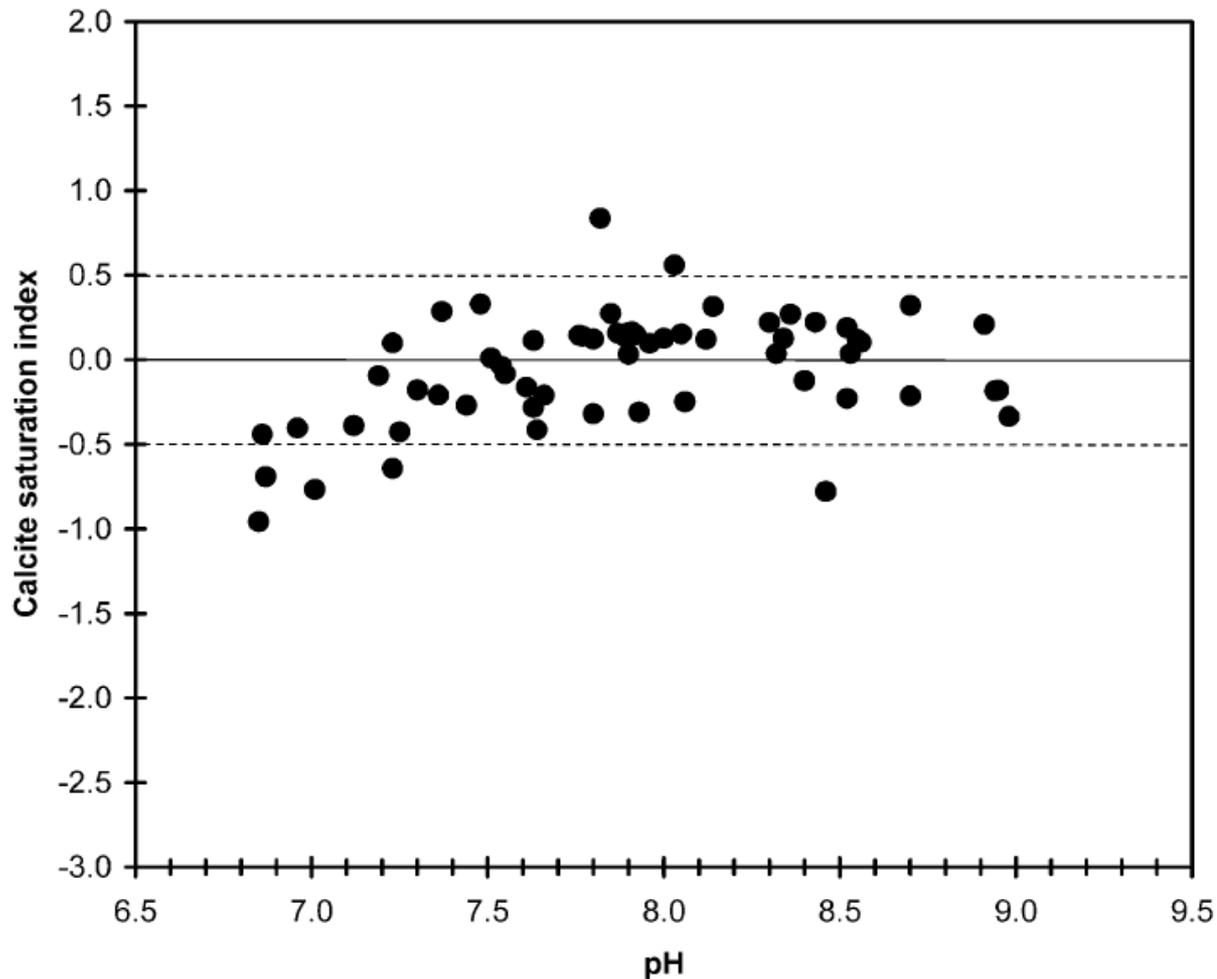
## ■ Precipitación-disolución:

- Si  $IAP = K_{sp}$ , entonces  $SI \sim 0$ , el agua está saturada con respecto a esa fase mineral.
- Si  $IAP > K_{sp}$ , entonces  $SI > 0$ , el agua está **sobresaturada** con respecto a ese mineral, y se produce la precipitación.
- Si  $IAP < K_{sp}$ , entonces  $SI < 0$ , el agua no está saturada, y se produce la disolución.



# Procesos químicos

## ■ Precipitación-disolución:



Se puede representar SI comparándolo con otras variables. Por ejemplo, para determinar si el agua subterránea está en equilibrio con calcita a lo largo de un flujo regional (incremento de pH).

# Procesos químicos

---

## ■ Precipitación-disolución:

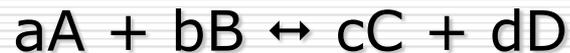
- Los modelos de solubilidad clásicos suponen que un sólido dado está presente (o se forma rápidamente) en el sistema, controlando la concentración de los constituyentes en la solución.
- Los modelos de solubilidad clásicos también asumen que se trata de un modelo en equilibrio termodinámico y no consideran el tiempo que tarda en precipitar (o disolverse) la fase sólida, es decir, la cinética del proceso.

# Procesos químicos

## ■ Precipitación-disolución:

- Ley de acción de masas:

Consideremos una reacción:



Donde a, b, c y d son cantidades molares de los componentes A, B, C y D. El equilibrio se alcanza cuando:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \text{constante}$$

$a_A^a$  corresponde a la actividad del componente A, y así para los componentes B, C, D, siendo

Actividad = concentración x coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad ( $\gamma_{o_i}$ ) se puede calcular mediante la fórmula de Debye Hückel

# Disolución-Precipitación

## ■ Precipitación-disolución:

- Ley de acción de masas:

La **actividad** representa la parte del componente disuelto que es activo. En soluciones diluidas equivale a la concentración, pero en soluciones saturadas solo una parte de la concentración interviene en la reacción, por ejemplo un 75%, el coeficiente de actividad sería entonces 0,75.

La constante K para una temperatura dada se calcula,

$$\log K = \frac{-\Delta_r G^\circ}{2.303RT}$$

# Disolución-Precipitación

## ■ Precipitación-disolución:

### ● Ley de acción de masas:

Para 25°C, primero hemos de calcular la **Energía Libre estándar de reacción**, que es el incremento de energía libre producido en la reacción. Se calcula así:

$$\Delta G_r^\circ = \Sigma G_f^\circ \text{ productos} - \Sigma G_f^\circ \text{ reactivos} \quad (7)$$

donde  $\Delta G_f^\circ$  es la **Energía Libre estándar de formación** de cada sustancia que aparece en la reacción<sup>4</sup>, y que aparece tabulada en todos los textos sobre este tema. Con este valor ya podemos calcular la constante de equilibrio  $K$  mediante la siguiente relación:

$$\log K = -\Delta G_r^\circ / (2,303 \cdot R \cdot T) \quad (8)$$

donde:  $\Delta G_r^\circ$  = incremento de energía libre en la reacción en kJulios/mol

$T$  = temperatura absoluta (= temp en °C +273)

$R$  = constante universal de los gases (=  $8.3143 \cdot 10^{-3}$  kJ/mol)

Para 25°C la expresión (8) resulta :

$$\log K = -0,733 \Delta G_r^\circ \quad (\text{si } \Delta G_r^\circ \text{ y } R \text{ están expresados en kCalorías/mol}) \quad (9)$$

$$\log K = -0,175 \Delta G_r^\circ \quad (\text{si } \Delta G_r^\circ \text{ y } R \text{ están expresados en kJulios/mol})$$

# Procesos químicos

---

## ■ Adsorción, intercambio catiónico:

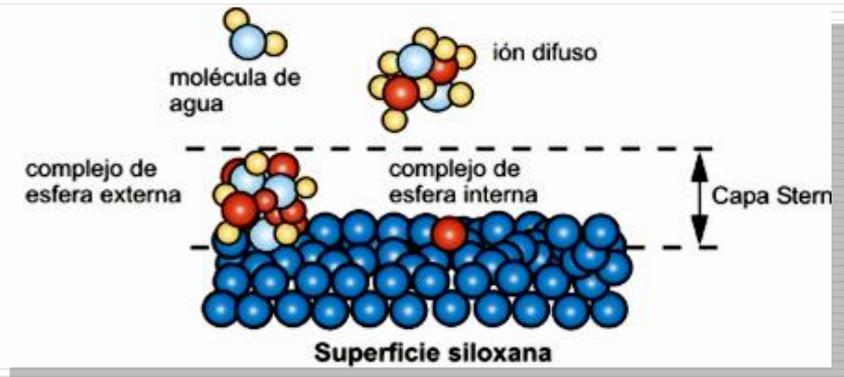
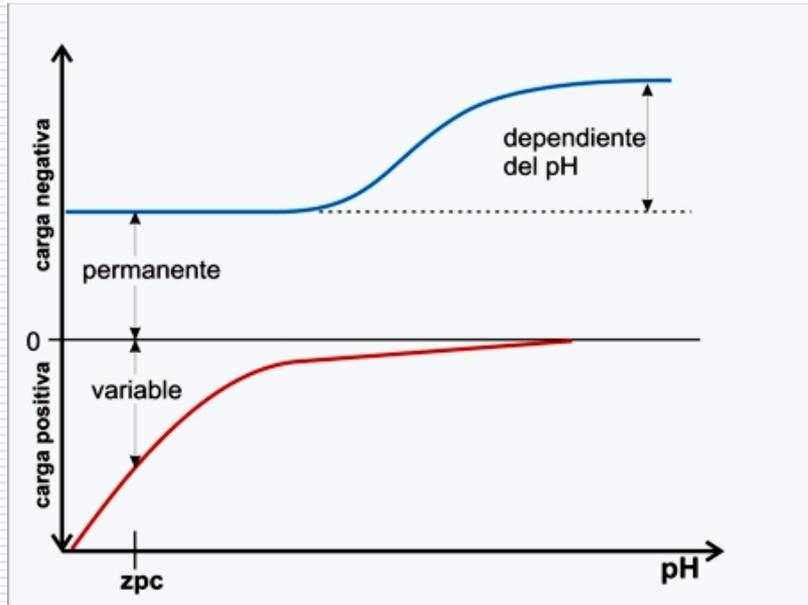
- La adsorción se puede definir como la retención de iones sobre la superficie de la fase sólida o en la interfase sólido-agua.
- La partícula adsorbente puede ser materia orgánica, minerales de arcilla, óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, carbonatos y aluminosilicatos amorfos.
- La adsorción se produce debido a la existencia de una carga de superficie que depende de la naturaleza de la partícula y del pH.

# Procesos químicos

- **Adsorción, intercambio catiónico:**
  - En filosilicatos, se genera una carga de superficie negativa *permanente* debido a las sustituciones isomórficas de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en las capas tetraédricas y a la sustitución de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , etc, en las capas octaédricas.
  - También se puede crear una carga de carácter *variable* que depende del pH. La carga se produce por la asociación o disociación de protones u otros iones (por ejemplo,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ) presentes en grupos funcionales de superficie con el incremento de pH se genera más carga negativa.

# Procesos químicos

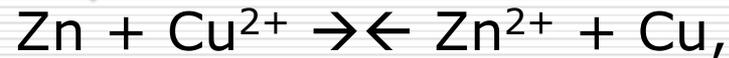
## ■ Adsorción, intercambio catiónico:



# Procesos químicos

## ■ Reacciones redox:

- Controlan la especiación de los componentes del agua, y por tanto su capacidad de movilización en el medio (especies solubles e insolubles).
- Suponen una transferencia de electrones: la oxidación es una pérdida de electrones y la reducción es una ganancia en electrones. Por ejemplo:



que puede ser realmente considerada como dos reacciones:



Donde Zn y Cu son donantes (agentes reductores)  
y  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  son aceptores (agentes oxidantes).

# Procesos químicos

## ■ Reacciones redox:

- La ecuación de Nerst relaciona el potencial redox con las actividades de las especies en el agua. A 25° C:

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \times \log \frac{\text{Producto de actividades de especies oxidadas}}{\text{Producto de actividades de especies reducidas}}$$

donde  $E^0$  corresponde al potencial estándar (el potencial redox cuando la actividad de las especies en disolución es igual a 1.

Valores positivos altos de  $E \Rightarrow$  ambientes oxidantes

Valores positivos muy bajos o negativos altos de  $E \Rightarrow$  ambientes reductores

# Procesos químicos

## ■ Reacciones redox:

- Normalmente, E se mide como **Eh**, respecto a un electrodo de referencia:

$$Eh = E_{\text{medido}} - E_{\text{referencia}}$$

Donde  $E_{\text{referencia}} = 244.4 \text{ mV}$

- Aunque es más utilizado Eh, también se utiliza el parámetro **pe**, que es:

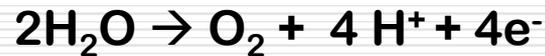
$$pe = -\log [e^-]$$

A 25°C,  $Eh = 0.059 pe$

# Procesos químicos

## ■ Reacciones redox:

- Normalmente, en las reacciones redox en el agua se producen también cambios de pH:

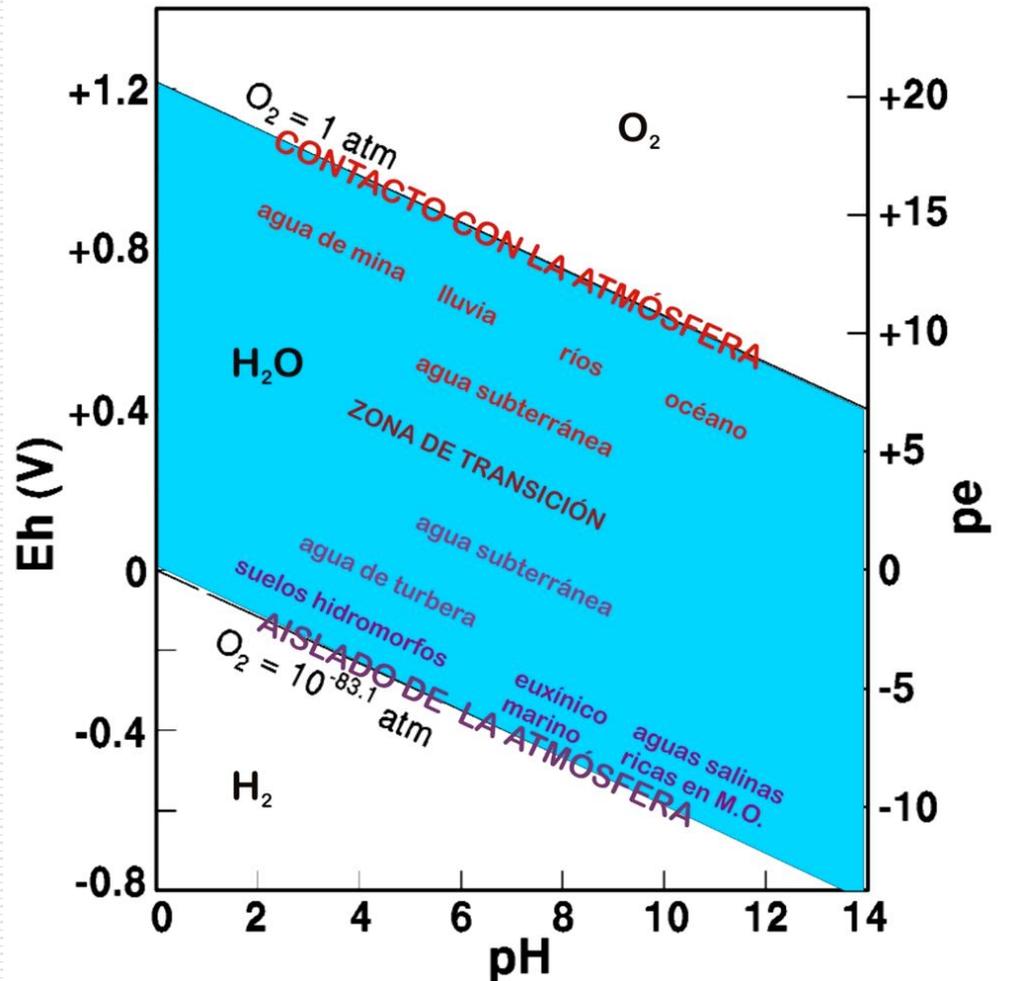


Esta última reacción explica porque se produce drenaje ácido asociado a la oxidación de pirita en áreas mineras.



# Procesos químicos

## ■ Reacciones redox:

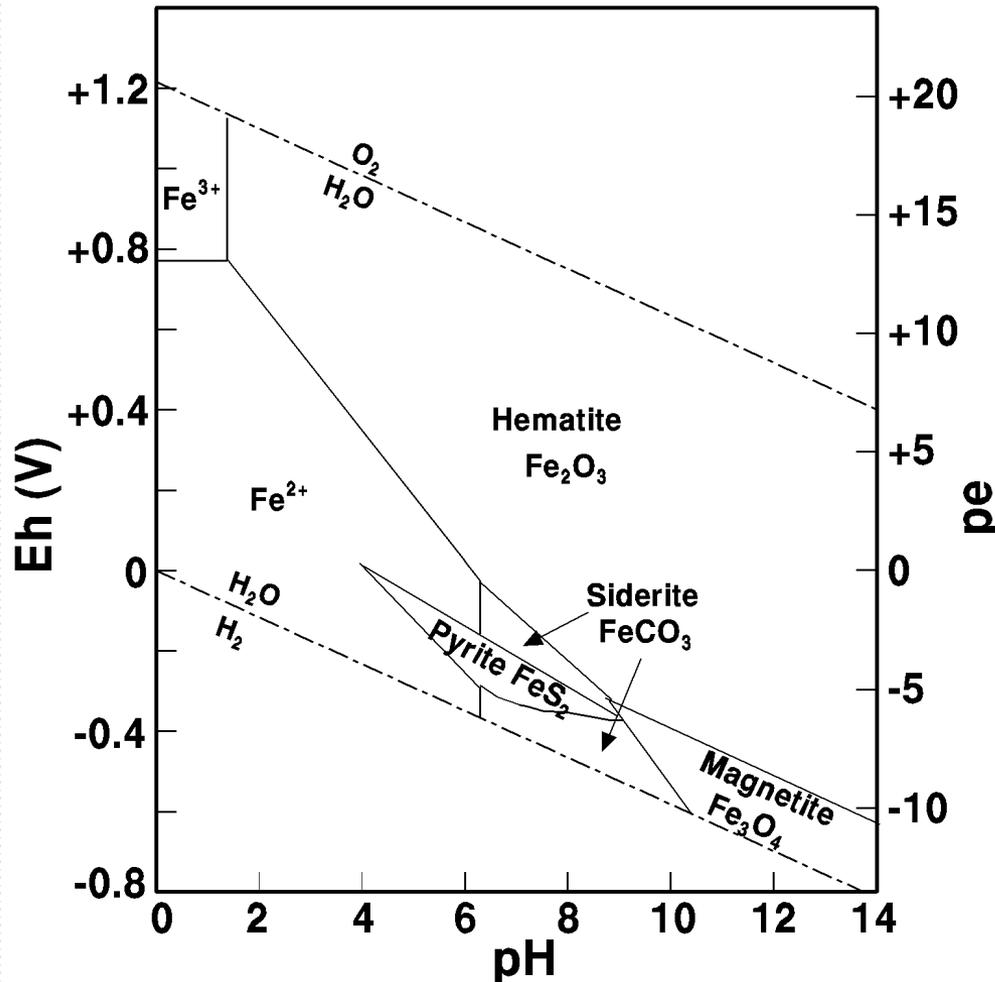


Se puede representar el campo de estabilidad de las aguas naturales en términos de Eh-pH a 25°C.

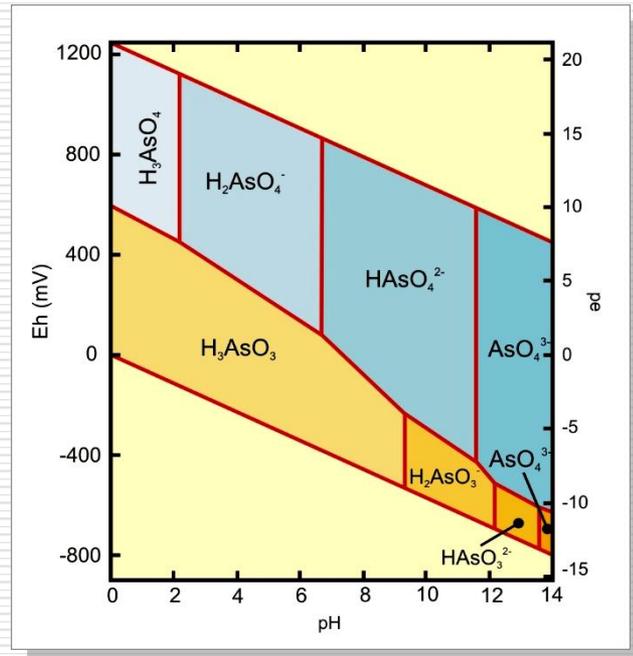
Los límites corresponden a las condiciones de disociación de la molécula de agua en sus componentes gaseosos.

# Procesos químicos

## ■ Reacciones redox:

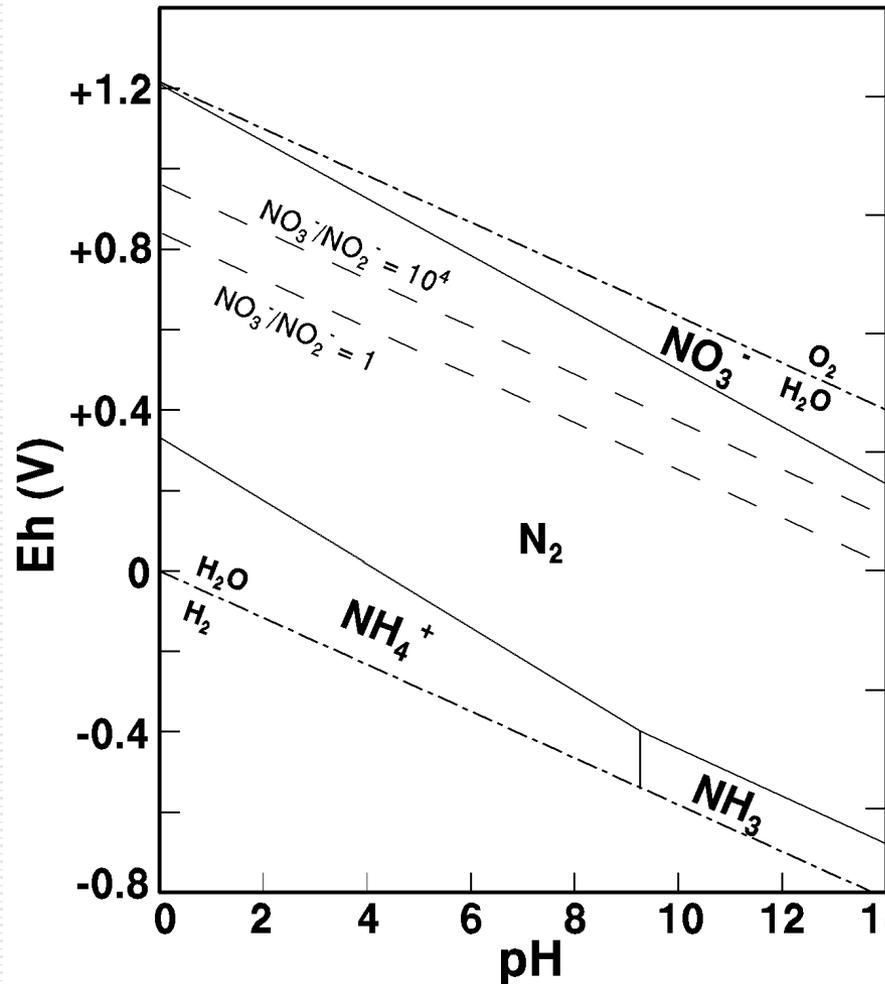


Los diagramas Eh-pH se utilizan en hidroquímica para caracterizar la distribución de las diferentes especies químicas, su movilidad, e incluso toxicidad potencial.



# Procesos químicos

## ■ Reacciones redox:



En el caso de las especies de nitrógeno, el nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) es la especie más estable en condiciones oxidantes, mientras que el amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) es la más estable en condiciones reductoras

# Procesos químicos

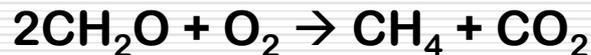
## ■ Reacciones redox:

- En muchas reacciones redox, los microorganismos actúan de catalizadores, modificando la cinética de la reacción. Entre esas reacciones están:

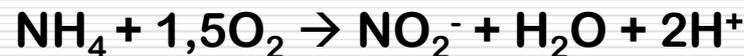
- Degradación aeróbica de la materia orgánica



- Degradación anaeróbica de la materia orgánica



- Nitrificación (aeróbica)



- Reducción del sulfato



# Procesos químicos

## ■ Reacciones redox:

- Otras reacciones redox donde los microorganismos actúan de catalizadores, son:

- Oxidación de sulfuro (disuelto)



- Oxidación de pirita



# Hidroquímica isotópica

---

## ■ Objetivos:

- Evaluar la extensión del acuífero y la cantidad de agua que tiene.
- Identificar el origen del agua: áreas de recarga, y posibles interconexiones de los acuíferos.
- Conocer la evolución de las condiciones del medio (paleoclimatología, paleotemperatura), de las propiedades físicas y químicas del agua y de los procesos de interacción agua-roca.
- Establecer como es el movimiento del agua en el acuífero (profundidad, distancia de la zona de recarga) y su tiempo de residencia.
- Identificar el origen de contaminantes y su evolución (transporte, degradación).

# Hidroquímica isotópica

## ■ Isótopos utilizados en hidrología:

ISÓTOPO	ABUNDANCIA	OBSERVACIONES	INTERES INTERPRETATIVO
$^1\text{H}$	99,984%		Origen del agua, cota de la recarga, identificación mezclas, T <sup>a</sup> deposición carbonatos en ambiente hídrico conocido
$^2\text{H}$ (Deuterio)	0,015%		
$^3\text{H}$ (Tritio)	$10^{-14}$ a $10^{-16}$ T/H	$t_{1/2} = 12,43$ años	Tiempo de renovación, origen del agua, identificación y cálculo de recarga, velocidad de flujo, estudio de flujo en conductos y fracturas, e identificación de mezclas con aguas antiguas
$^{16}\text{O}$	99,76%		Origen del agua, cota de la recarga, identificación mezclas, procesos termales, T <sup>a</sup> deposición carbonatos
$^{18}\text{O}$	0,1%		
$^{12}\text{C}$	98,89%		Origen del carbonato inorgánico disuelto, definición de modelos de flujo, forma de recarga, corrección para datación con radiocarbono, origen carbono inorgánico disuelto
$^{13}\text{C}$	1,11%		
$^{14}\text{C}$	$10^{-10}$ $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$	$t_{1/2} = 5.715$ años	Tiempo de renovación, origen del agua, definición de modelos de flujo, dataciones en aguas de hasta 25.000 años. Requiere correcciones con ayuda del $^{13}\text{C}$ y de la composición química
$^{14}\text{N}$	99,64%		Identificación del origen de la contaminación por compuestos nitrogenados
$^{15}\text{N}$	0,36%		
$^{32}\text{Si}$	<10-12%	$t_{1/2} = 150$ años	Datación en aguas de hasta 500 años.
$^{32}\text{S}$	95,02%		Origen de sulfatos en el agua
$^{34}\text{S}$	4,21%		
$^{36}\text{Cl}$	<10-12%	$t_{1/2} = 301.000$ años	Rango de datación de $10^5$ a $10^6$ años.
$^{86}\text{Sr}$	9,86%		Origen del agua, cota de la recarga, identificación mezclas, origen de la contaminación
$^{87}\text{Sr}$	7,00%	Radiogénico	

# Hidroquímica isotópica

## ■ Isótopos estables:

- La relación o reparto (R) de isótopos ligeros respecto a los isótopos pesados en las diferentes fases va a estar condicionada por los cambios de estado, al producirse el **fraccionamiento isotópico**.

$R_{\text{fase}} = n^{\circ}$  isótopos ligeros/ $n^{\circ}$  isótopos pesados

Las concentraciones de isótopos estables se expresan en unidades ‰ (‰):

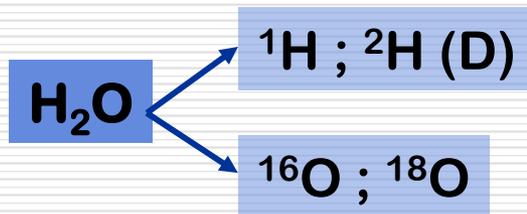
$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_{\text{muestra}} - R_{\text{patrón}}}{R_{\text{muestra}}} \times 1000$$

Así, cuando hay cambios de estado del agua (líquido  $\Leftrightarrow$  vapor). Así, en la evaporación, los isótopos pesados se quedan en el agua y los ligeros se evaporan. En la condensación, ocurre lo contrario.

# Hidroquímica isotópica

## ■ Isótopos estables:

- Los mecanismos que condicionan la composición isotópica  $\delta$  (‰) de las aguas naturales son:
  - Evaporación, evapotranspiración, sublimación.
  - Condensación, intercambio con el vapor atmosférico.
  - Mezclas con otras aguas.
  - Procesos de interacción agua-roca y alteración mineral.
  - Variación de la temperatura.
- $\delta D$  y  $\delta^{18}O$  tienen comportamientos paralelos:



$$\delta D (\text{‰})_{\text{agua de lluvia}} = 8 \delta^{18}O (\text{‰}) + 10$$

El patrón utilizado como standard para el  $\delta D$  y  $\delta^{18}O$  es el SMOW (Standard Medium Oceanic Water)

# Hidroquímica isotópica

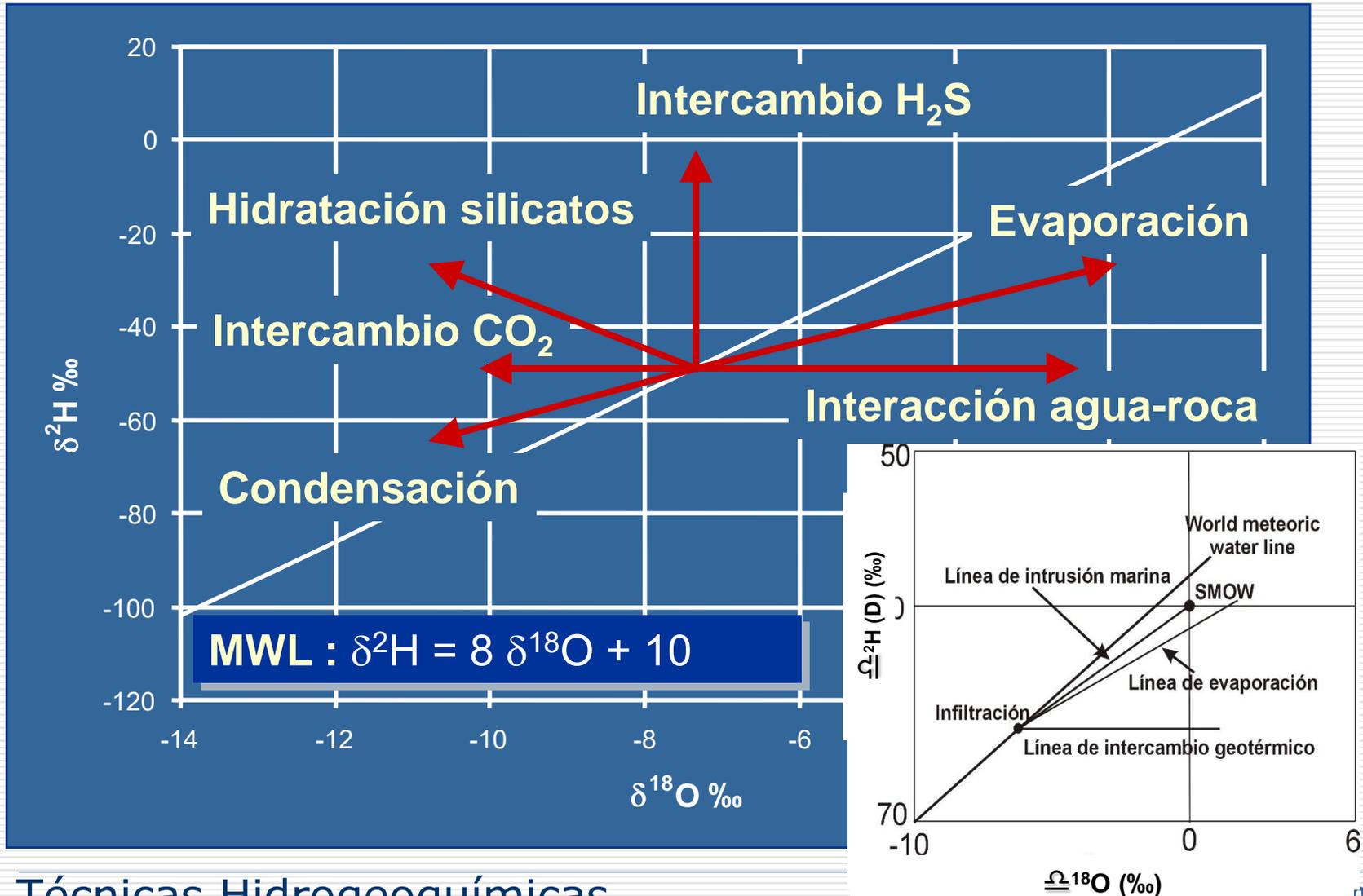
## ■ Isótopos estables:



El agua líquida tendrá más isótopos pesados que el agua vapor coexistente con ella (sistema en equilibrio).

# Hidroquímica isotópica

## ■ Isótopos estables:



# Hidroquímica isotópica

## ■ Isótopos estables:

- Los isótopos de deuterio y  $^{18}\text{O}$  se utilizan, junto con el tritio, como trazadores de la molécula de agua. Además de identificar la zona de recarga, permiten conocer los mecanismos que han modificado la composición original del agua meteórica (representada por la World Meteoric Water Line):
  - Interacción agua roca (solo varía  $^{18}\text{O}$ )
  - Intercambio  $\text{CO}_2$  (solo varía  $^{18}\text{O}$ )
  - Intercambio  $\text{H}_2\text{S}$  (solo varía deuterio)
  - Condensación/evaporación

# Hidroquímica isotópica

## ■ Isótopos radioactivos:

- La desintegración radiactiva es una reacción irreversible que sigue la ley:

$$dN/dt = -\lambda N, \text{ entonces,}$$

$$N_{(t)} = N_0 e^{(-\lambda t)}$$

Es decir, el número de núcleos radiactivos en un tiempo  $t$  ( $N_{(t)}$ ) depende del  $N^0$  inicial y de la constante de desintegración de cada elemento ( $\lambda$ ). Por tanto, la actividad radiactiva ( $A$ ) decrece según la expresión:

$$A_{(t)} = A_0 e^{(-\lambda t)}$$

El período de semidesintegración es el tiempo que tarda en reducirse el núm. de núcleos iniciales a la mitad, siendo  $t_{1/2} = 0.693 / \lambda$ . A  $1/\lambda$  se le llama vida media o tiempo promedio de vida de un átomo radiactivo antes de desintegrarse.

# Hidroquímica isotópica

- **Isótopos radioactivos:**
  - La unidad utilizada es el curio (C) = 3,7 desintegraciones por segundo. Se suele utilizar el mC ( $10^{-3}$  C),  $\mu$ C ( $10^{-6}$  C), nC ( $10^{-9}$  C), pC ( $10^{-12}$  C).
  - Los radioisótopos más utilizados para datación en hidrogeología son  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{32}\text{Si}$  and  $^{36}\text{Cl}$ :
    - $^3\text{H}$  para edades de hasta 60 años.
    - $^{32}\text{Si}$  para edades de hasta 500 años.
    - $^{14}\text{C}$  para edades de hasta 25.000 años.
    - $^{36}\text{Cl}$  para edades de hasta 1,5 m.a.
  - También se utilizan para datación la relación  $^3\text{H}/^3\text{He}$  y el  $^4\text{He}$ .
  - La información obtenida de los datos de isótopos radioactivos y estables, se puede complementar con la información derivadas de contenidos en gases nobles (Ar, Kr, Ne y Xe).

# Muestreo y manejo de muestras

---

## ■ Premisas básicas:

- La muestra debe ser homogénea y representativa de las características fisicoquímicas o biológicas del agua (gases disueltos, materias en suspensión, etc.) en su estado original, previo al muestreo.
- La representatividad de la muestra no solo requiere una buena planificación y ejecución del muestreo, también depende de que el tipo de análisis elegido sea el correcto.

# Muestreo y manejo de muestras

## ■ Premisas básicas:

- Durante el muestreo (y también durante el manejo previo al análisis) se ha de poner especial cuidado en no modificar las características originales de la muestra. Esto implica seguir protocolos preestablecidos para preservar, en la medida de lo posible, esas condiciones:

Se debe evitar la introducción de sustancias extrañas (contaminación) o que se produzcan nuevas reacciones químicas (desestabilización)

# Muestreo y manejo de muestras

## ■ Diseño del muestreo:

- Con antelación a la ejecución del muestreo se debe de elaborar el Plan de Muestreo, que incluirá la identificación y descripción de:
  - Objetivos del muestreo
  - Medios a muestrear
  - Localización (x, y) de puntos a muestrear. Profundidad si procede
  - Tipo y tamaño de las muestras
  - Procedimiento de purgado (en el caso de pozos)
  - Técnicas e instrumental para las determinaciones in situ
  - Técnicas de muestreo
  - Procedimiento de conservación de muestras
  - Cronograma

# Muestreo y manejo de muestras

## ■ Objetivo del muestreo:

- El objetivo general del muestreo es asegurar que las muestras obtenidas sean representativas de las condiciones y características de todas las aguas muestreadas. El muestreo de aguas incluye no solo la toma de muestras, sino que también hay que hacer una serie de determinaciones de parámetros físico-químicos in situ.
- Los objetivos específicos del muestreo dependerán de la finalidad del estudio: contaminación por metales pesados, contaminación por hidrocarburos, variación en la calidad, salinización, etc.

# Muestreo y manejo de muestras

- **Determinación de parámetros *in situ*:**
  - Deberá hacerse inmediatamente antes o después de la toma de la muestra. Al menos se determinarán:
    - pH
    - Conductividad
    - Eh (potencial redox, ORP)
    - Oxígeno disuelto
    - Alcalinidad



# Muestreo y manejo de muestras

- **Determinación de parámetros *in situ*:**
  - Requiere la utilización de sondas que se han de calibrar en función del rango de valores que se vayan a medir.

Parámetro a medir	Periodicidad de calibración	Precisión de medidores y soluciones de calibración	Puntos de calibración
Oxígeno disuelto	-Previo a cada campaña, en cada cambio de membrana, luego de 10 mediciones o ante un cambio brusco en valores. -Al final de la campaña se debe medir nuevamente un testigo de calibración	< 0.1 mg/l	1
Conductividad eléctrica	Ídem anterior	< 1 $\mu$ mhos/cm	1
PH	Ídem anterior	0.1 a 0.01 unidades de pH	2 o 3
Eh (Potencial ReDox)	Ídem anterior	< 1 mV	1

# Muestreo y manejo de muestras

---

## ■ Medios a muestrear:

- Aguas marinas y en medios litorales
- Aguas continentales superficiales
- Aguas en la zona vadosa
- Aguas subterráneas
- Aguas efluentes, depuradas y no depuradas

# Muestreo y manejo de muestras

## ■ Tipos de muestra:

- **Muestras simples:** Son las que se toman en un momento y lugar determinado para su análisis individual.
- **Muestras compuestas o integradas:** Son muestras que representan la mezcla física y homogeneización de aguas de varias localizaciones, niveles, etc. Muchas veces (p.e. en pozos) está condicionado por el método de muestreo. En ocasiones, se hace una diferenciación: **muestras compuestas** corresponderían a las obtenidas por mezcla y homogeneización de muestras simples recogidas en el mismo punto pero en diferentes tiempos.

# Muestreo y manejo de muestras

---

- **Tamaño de muestra:**
  - Vendrá determinado por tres factores:
    - Representatividad
    - Limitaciones del procedimiento de muestreo
    - Tipo y exigencias de los análisis a realizar
  
  - Como norma general, se ha de obtener un volumen de muestra superior al necesario, por si fuera necesario un repetición de análisis o determinaciones adicionales.

# Muestreo y manejo de muestras

---

- **Técnicas de muestreo en aguas superficiales:**
  - La técnica de muestreo ha de ser la más conveniente a las condiciones específicas del lugar y requerimientos del propio muestreo:
    - Tamaño de la masa de agua
    - Estratificación de la masa de agua
    - Régimen de flujo: caudal, velocidad, etc.
    - Tamaño de la muestra
    - Profundidad de muestreo
    - Tipo de análisis

# Muestreo y manejo de muestras

- **Técnicas de muestreo en aguas superficiales:**
  - Recomendaciones generales:
    - Siempre que sea posible, el punto de muestreo en ríos estará próximo a una estación de aforo. Se realizarán determinaciones de velocidad de flujo y sección del canal, en caso de no tener esa información.
    - La muestra se obtendrá en donde el flujo sea representativo de la corriente en esa sección del canal.
    - Las herramientas de muestreo, sobre todo en lagos y lagunas, serán introducidas con cuidado, para evitar turbulencias.
    - El muestreo, a no ser que se haya previsto expresamente así, evitará la obtención de muestras en la proximidad de los márgenes.

# Muestreo y manejo de muestras

- **Técnicas de muestreo en aguas superficiales:**
  - Recomendaciones particulares:
    - **Manantiales y surgencias:** La muestra se obtiene en la boca de la surgencia.
    - **Ríos y arroyos:** La muestra se obtiene por debajo de una zona de turbulencias o donde exista un cambio físico notable en el cauce. En la proximidad a la desembocadura de un tributario, se recogerán muestras aguas arriba y aguas debajo de la misma.
    - **Lagos y lagunas:** Son masas donde el flujo es muy reducido, por lo que suele existir una mayor estratificación. En ese caso, es recomendable muestrear cada una de las capas. La estratificación se establecerá en función de la temperatura, conductividad, pH, y oxígeno disuelto.

# Muestreo y manejo de muestras

- **Técnicas de muestreo en aguas superficiales:**
  - Las técnicas más utilizadas son:
    - Directamente en botellas
    - Muestreadores Kemmerer
    - Muestreadores Van Dorn



Van Dorn

# Muestreo y manejo de muestras

---

- **Técnicas de muestreo en la zona vadosa:**
  - La elección de la técnica a utilizar depende de varios factores, entre ellos:
    - Características del terreno.
    - Profundidad de muestreo.
    - Régimen de flujo en la zona vadosa.
    - Tamaño de la muestra.

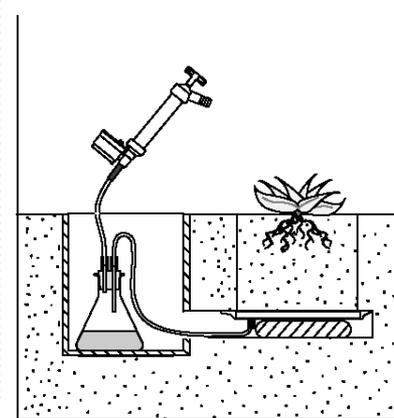
# Muestreo y manejo de muestras

---

- **Técnicas de muestreo en la zona vadosa:**
  - La elección de la técnica a utilizar depende de varios factores, entre ellos:
    - Características del terreno.
    - Profundidad de muestreo.
    - Régimen de flujo en la zona vadosa.
    - Tamaño de la muestra.
  - Las técnicas de campo más utilizadas son:
    - Lisímetros o tomamuestras de succión.
    - Cajas o varillas porosas, que solo recogen el agua gravitacional.

# Muestreo y manejo de muestras

## ■ Técnicas de muestreo en la zona vadosa:



*1950B.5, Soil Water Sampling Plate*

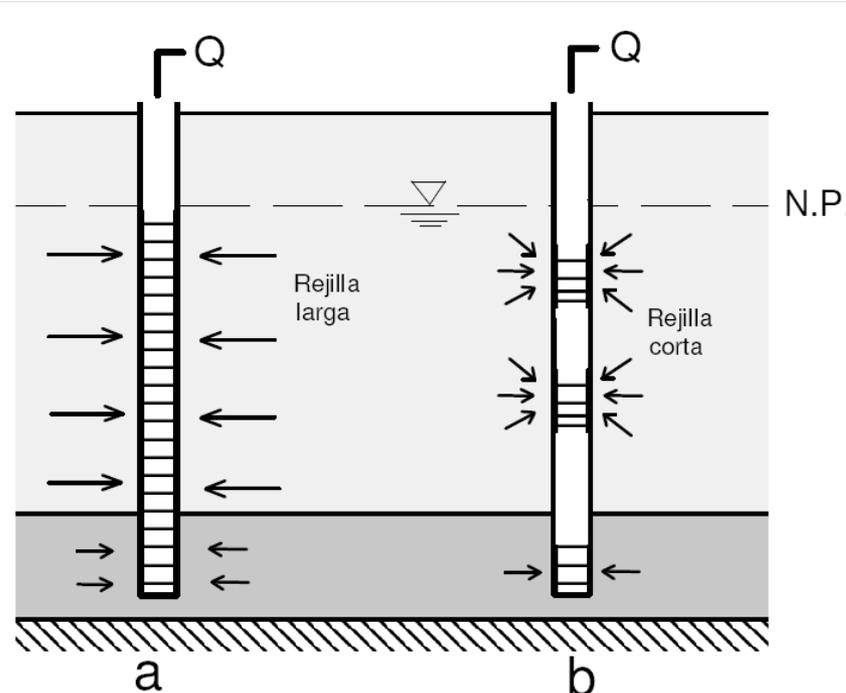
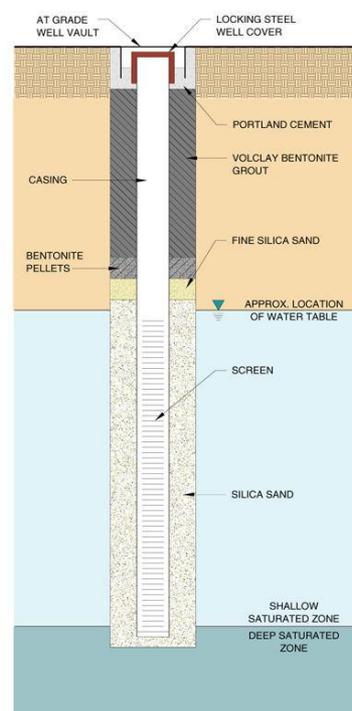
# Muestreo y manejo de muestras

---

- **Técnicas de muestreo en la zona vadosa:**
  - Generalmente se utilizan cápsulas de PTFE (politetrafluoroetano) o cerámica porosa, pero estas últimas presentan el inconveniente de provocar cambios en la composición química del agua debido a su paso a través de la pared de cerámica, que no es totalmente inerte. Estas modificaciones se producen, fundamentalmente, por liberación de iones y por adsorción de iones. Se ha comprobado la liberación de iones calcio, sodio, bicarbonato, fosfato, potasio y sílice por las cápsulas durante los primeros periodos de utilización.

# Muestreo y manejo de muestras

- **Técnicas de muestreo en aguas subterráneas:**
  - **Recomendaciones generales:**
    - En principio, una muestra obtenida por bombeo representa un muestra integrada (compuesta) de los aportes en todos los tramos ranurados.



# Muestreo y manejo de muestras

- **Técnicas de muestreo en aguas subterráneas:**
  - Recomendaciones generales:
    - La toma de muestras de aguas subterráneas depende de las condiciones de la captación. Si el pozo de muestreo no ha sido utilizado recientemente, el agua almacenada en el propio pozo puede haber sufrido algunas alteraciones físico-químicas (temperatura, pH, O<sub>2</sub> disuelto, etc.) por lo que sería poco representativa del agua del acuífero.
    - En ese caso, la toma de muestras en la captación se puede llevar a cabo en tres fases:
      1. Medición de niveles y parámetros en las condiciones previas a la operación
      2. Purgado del pozo
      3. Toma de muestras y medición de parámetros in situ

# Muestreo y manejo de muestras

- **Técnicas de muestreo en aguas subterráneas:**
  - Purgado de pozos:
    - Consiste en extraer el agua del pozo y en la zona inmediatamente próxima a este (zona de influencia) antes de obtener la muestra, con el objeto de que esta sea representativa del agua del acuífero y no del pozo.
    - La purga del pozo se realiza mediante bombeo. La técnica más común es extraer como mínimo el volumen de agua contenida en el pozo, aunque es más recomendable extraer tres veces ese volumen.
    - Durante el bombeo se pueden tomar datos acerca de los niveles de agua a intervalos que pueden ser útiles para evaluar algunos parámetros hidráulicos del acuífero.

# Muestreo y manejo de muestras

## ■ Técnicas de muestreo en aguas subterráneas:

### ● Purgado de pozos:

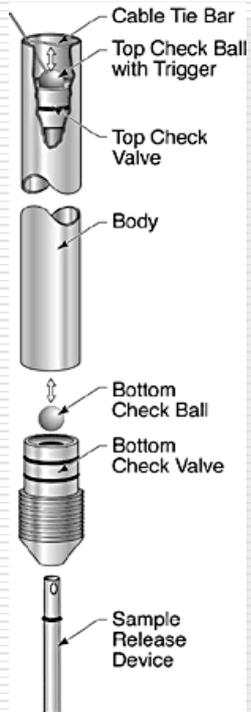
- Cuando se quiere evitar una afección importante en las condiciones hidrodinámicas del acuífero, es conveniente utilizar la técnica de poco flujo y mínimos descensos. En ese caso se puede utilizar el criterio de estabilización de parámetros fisicoquímicos para establecer la finalización de purgado

Parámetro a medir	Criterio de finalización de purga*
Oxígeno disuelto	+/- 0.2 mg/l
Conductividad eléctrica	+/- 5.0 $\mu$ mhos/cm si los valores son inferiores a 1000 $\mu$ mhos/cm +/- 10.0 $\mu$ mhos/cm si los valores son superiores a 1000 $\mu$ mhos/cm
PH	+/- 0.1 unidad de pH
Temperatura	+/- 0.1 °C
Turbiedad	< 5NTU (Unidades Nefelométricas de turbiedad). (Requerido para metales en muestras sin filtrar; Recomendado para compuestos adsorbidos; Opcional para otros compuestos o elementos)
Eh (Pot.encial ReDox)	+/- 30 mV

(\*) cuando al menos tres lecturas consecutivas realizadas con más de dos minutos de intervalo presentan variaciones inferiores a las señaladas

# Muestreo y manejo de muestras

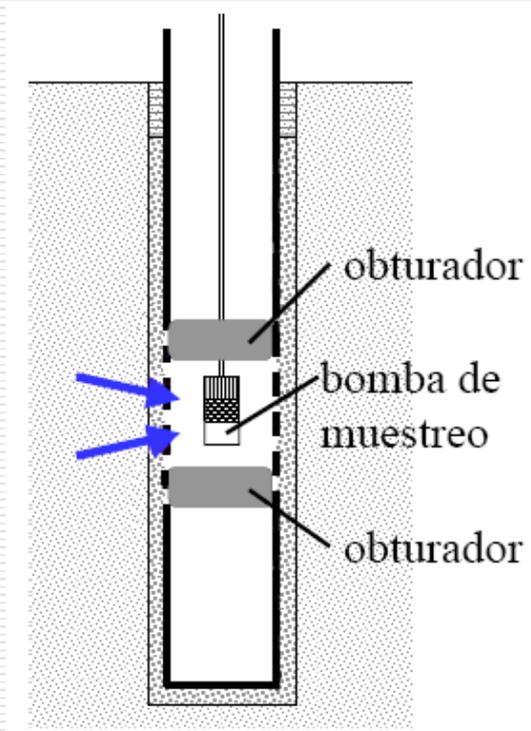
- **Técnicas de muestreo en aguas subterráneas:**
  - Obtención de muestras selectivas a profundidades determinadas:
    - Técnicas manuales en sondeos: consisten en la utilización de tomamuestras tipo *bailer* de apertura controlada. El más sencillo es de doble válvula de bola.



<http://www.solinst.com/>

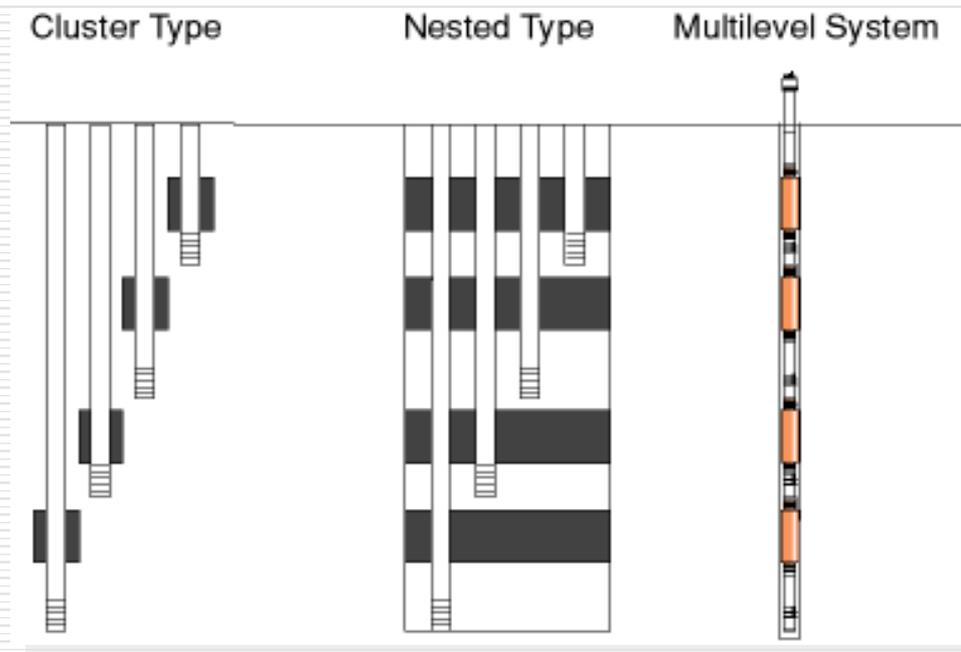
# Muestreo y manejo de muestras

- **Técnicas de muestreo en aguas subterráneas:**
  - Obtención de muestras selectivas a profundidades determinadas:
    - Técnicas mecánicas en sondeos: consisten en la utilización de obturadores o *packers*.



# Muestreo y manejo de muestras

- **Técnicas de muestreo en aguas subterráneas:**
  - Obtención de muestras selectivas a profundidades determinadas:
    - Piezómetros:
      - Simples en secuencia
      - Múltiples: nido y multinivel



# Muestreo y manejo de muestras

- **Técnicas de muestreo en aguas subterráneas:**
  - Técnicas de extracción (elevación) de agua:
    - Inyección de aire (*air lift*) que es operativo hasta unos nueve metros de profundidad, pero puede conducir a valores erráticos de gases disueltos, pH y compuestos orgánicos volátiles.
    - Succión mediante bomba de pistón o cebado manual, bombas sumergibles convencionales, bombas sumergibles neumáticas, bombas peristálticas.
    - Un mecanismo que causa menor distorsión es mediante la introducción de un pequeño recipiente en el fondo del piezómetro o sondeo que es elevado a la superficie por aplicación de un gas inerte, como nitrógeno o argón.

# Muestreo y manejo de muestras

- **Protocolos de muestreo. I. Operaciones rutinarias:**
  - Preparación de la documentación de campo (cartografía, manuales de uso y calibración de aparatos, libretas de campo, fichas de las captaciones).
  - Limpieza de los equipos a utilizar, mediante lavado con detergente (fosfato trisódico o Alconox). El material de plástico, excepto las botellas de recogida de muestras que deben ser nuevas, se limpia con HCl o HNO<sub>3</sub>. Se aclararán tres veces con agua corriente y dos veces con agua desionizada. Los electrodos se lavan con agua desionizada, se secan y en su caso, se guardan en sus correspondientes soluciones.

# Muestreo y manejo de muestras

- **Protocolos de muestreo. I. Operaciones rutinarias:**
  - Tanto los tomamuestras manuales y mecánicos como los bombas se lavarán tras cada muestreo para evitar contaminaciones cruzadas entre pozos, según los siguientes métodos:
    - Método A:
      - Lavado con ácido nítrico diluido al 30%
      - Aclarado 3-4 veces con agua destilada.
    - Método B:
      - Lavado con agua potable (dos volúmenes)
      - Lavado con Alconox (dos volúmenes)
      - Aclarado con agua potable (tres volúmenes) y agua desionizada (dos volúmenes)
      - Aclarado con metanol (un volumen)
      - Aclarado con agua desionizada (tres volúmenes)

# Muestreo y manejo de muestras

- **Protocolos de muestreo. I. Operaciones rutinarias:**
  - **Etiquetado de botellas:**
    - Etiquetar o rotular las botellas preferentemente antes de la toma de la muestra.
    - Se deberá emplear etiqueta adhesiva y rotuladores indelebles, e indicar como mínimo los siguientes datos:
      - Referencia de la muestra
      - Fecha y hora de toma
      - Tratamiento (acidificación, conservantes, etc.).
    - No se llevará nunca doble numeración, ya que puede conducir a graves errores posteriores.

# Muestreo y manejo de muestras

- **Protocolos de muestreo. I. Operaciones rutinarias:**
  - Cuaderno de campo y fichas de muestras:
    - La toma de cada muestra lleva asociada una ficha que se rellenará en el momento de la toma de muestra y contendrá los siguientes datos:
      - Referencia de la muestra.
      - Nombre del prospector.
      - Fecha y hora de toma.
      - Identificación y situación del punto de muestreo.
      - Adiciones (acidificación, conservantes, etc.).
      - Método de toma.
      - Tiempo de bombeo (si procede).
      - Profundidad de muestreo.
      - Volumen de muestra recogido.
      - Parámetros determinados en campo.

# Muestreo y manejo de muestras

---

- **Protocolos de muestreo. I. Operaciones rutinarias:**
  - Cuaderno de campo y fichas de muestras:
    - La ficha incluirá un apartado de observaciones en el que se anotará cualquier incidencia que pueda influir sobre el análisis o su interpretación:
      - Turbidez o desprendimiento de gases.
      - Olores o colores anormales o extraños.
      - Presencia de actividades potencialmente contaminantes en los alrededores del punto de control.
      - Uso que se hace del agua.

# Muestreo y manejo de muestras

---

- **Protocolos de muestreo. I. Operaciones rutinarias:**
  - Muestras de control:
    - Es conveniente recoger muestras duplicadas para control de laboratorio, como mínimo una cada serie de 10 muestras, si son series de más de 10, o una por serie si esta es inferior a 10. En este caso de muestras duplicadas, siempre se denominarán usando otra referencia. Esta circunstancia se anotará en la ficha como 'muestra de control', junto con la referencia de la muestra a la que corresponde de la serie.

# Muestreo y manejo de muestras

## ■ Protocolos de muestreo. II. Envasado y conservación:

Técnicas de conservación de muestras de agua para análisis químicos o físico-químicos.				
Parámetro	Recipiente (*)	Conservante	Tiempo máximo (**)	Observaciones
Alcalinidad Acidez	P o V	Refrigeración (4-5 °C)	24 horas	Preferible determinación in situ
Amonio	P o V	Refrigeración (4-5 °C)	6 horas	
Arsénico	P o V	pH < 2	1 mes	
DBO	P o V El vidrio es preferible en caso de baja DBO	Refrigeración (4-5 °C)	24 horas	Almacenar en oscuridad
Calcio	P o V		24 horas	Hasta 48 horas pero debe tenerse cuidado con muestras que presenten una CE > 70 mS/cm
		pH < 2	1 mes	La acidificación (no con SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ) permite determinar el calcio en la misma muestra que otros metales
Cianuros	P	Refrigeración. NaOH a pH > 12; 0,6 g ácido ascórbico	14 días	El método de conservación dependerá del método de análisis utilizado
Cloruros	P o V		1 mes	
Color	P o V	Refrigeración (4-5 °C)	24 horas	Almacenar en la oscuridad

# Muestreo y manejo de muestras

## ■ Protocolos de muestreo. II. Envasado y conserv.:

Técnicas de conservación de muestras de agua para análisis químicos o físico-químicos.				
Parámetro	Recipiente (*)	Conservante	Tiempo máximo (**)	Observaciones
Conductividad	P o V	Refrigeración (4-5 °C)	24 horas	Almacenar en la oscuridad
Dureza	HNO <sub>3</sub> a pH < 2		1 mes	
DQO	P o V. El vidrio es preferible en caso de baja DQO	pH < 2 con SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> . Refrigeración (4-5 °C)		Almacenar en oscuridad
Fluoruros	P		1 mes	No emplear PTFE
Metales disueltos	P o V	Filtrar (0,45 μm), acidificar a pH < 2 y refrigerar (4-5 °C)	1 mes	Excepto mercurio
Metales totales	P o V	Acidificar a pH < 2 y refrigerar (4-5 °C)	1 mes	Excepto mercurio
Mercurio total	P o V	pH < 2 con HNO <sub>3</sub> y adición de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> hasta una concentración final del 0,05%	1 mes	Debe tenerse un especial cuidado en que los recipientes para la toma de muestra no estén contaminados
Nitrato	P o V	pH < 2 o refrigeración Filtrado a 0,45 μm y refrigeración (4-5 °C)	24 horas 48 horas	
Nitrito	P o V	Refrigeración (4-5 °C)	24 horas	
pH	P o V	Guardar a menor T <sup>a</sup> que la inicial	6 horas	El pH debe determinarse en el momento de la toma de muestra

# Muestreo y manejo de muestras

## ■ Protocolos de muestreo. II. Envasado y conservación:

Técnicas de conservación de muestras de agua para análisis químicos o físico-químicos.				
Parámetro	Recipiente (*)	Conservante	Tiempo máximo (**)	Observaciones
Residuo seco	P o V	Refrigeración (4-5 °C)	24 horas	
R alfa	P o V	HNO <sub>3</sub> a pH < 2	1 mes	
R beta	P o V	HNO <sub>3</sub> a pH < 2	1 mes	
Fósforo disuelto	VB o V	Refrigeración tras filtrado inmediato in situ	24 horas	Se recomienda el uso de botellas yodadas
Fósforo total	VB o V	Refrigeración (4-5 °C)	24 horas	Se recomienda el uso de botellas yodadas
		pH < 2 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 mes	
Potasio	P		1 mes	
Sodio	P		1 mes	
Sulfatos	P o V	Refrigeración	1 semana	En aguas residuales añadir peróxido de hidrógeno para evitar la formación de sulfuro de hidrógeno

# Muestreo y manejo de muestras

## ■ Protocolos de muestreo. II. Envasado y conserv.:

Técnicas de conservación de muestras de agua para análisis químicos o fisico-químicos.				
Parámetro	Recipiente (*)	Conservante	Tiempo máximo (**)	Observaciones
Residuo seco	P o V	Refrigeración (4-5 °C)	24 horas	
R alfa	P o V	HNO <sub>3</sub> a pH < 2	1 mes	
R beta	P o V	HNO <sub>3</sub> a pH < 2	1 mes	
Fósforo disuelto	VB o V	Refrigeración tras filtrado inmediato in situ	24 horas	Se recomienda el uso de botellas yodadas
Fósforo total	VB o V	Refrigeración (4-5 °C)	24 horas	Se recomienda el uso de botellas yodadas
		pH < 2 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 mes	
Potasio	P		1 mes	
Sodio	P		1 mes	
Sulfatos	P o V	Refrigeración	1 semana	En aguas residuales añadir peróxido de hidrógeno para evitar la formación de sulfuro de hidrógeno
Sulfuros	P o V	Alcalinizar con carbonato de sodio y fijar con acetato de cinc		Analizar lo antes posible.
Turbidez	P o V		24 horas	La determinación debe hacerse preferentemente in situ
(*) P = Plástico. V = Vidrio. VB = Vidrio borosilicatado. (**) = La indicación 1 mes significa que la conservación no presenta una dificultad particular. Fuente: AENOR (1997) y USEPA (1986) modificados.				

# Bibliografía

## ■ Hidroquímica

- Lloyd, J.W. y J.A. Heathcote (1985). *Natural Inorganic Hydrochemistry in Relation to Groundwater*. Claredon Press, 296 pp.
- Kehew, A.E. (2001). *Applied Chemical Hydrogeology*. Prentice Hall, 368 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.
- Appelo, C. y D. Postma (1993). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema, 536 pp.

## ■ Isótopos

- Clark, I. y P. Fritz (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC PRes, 350 pp.
- W.G. Mook (ed.). *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications*. En <http://www.iaea.org/programmes/ripc/ih/volumes/volumes.htm>