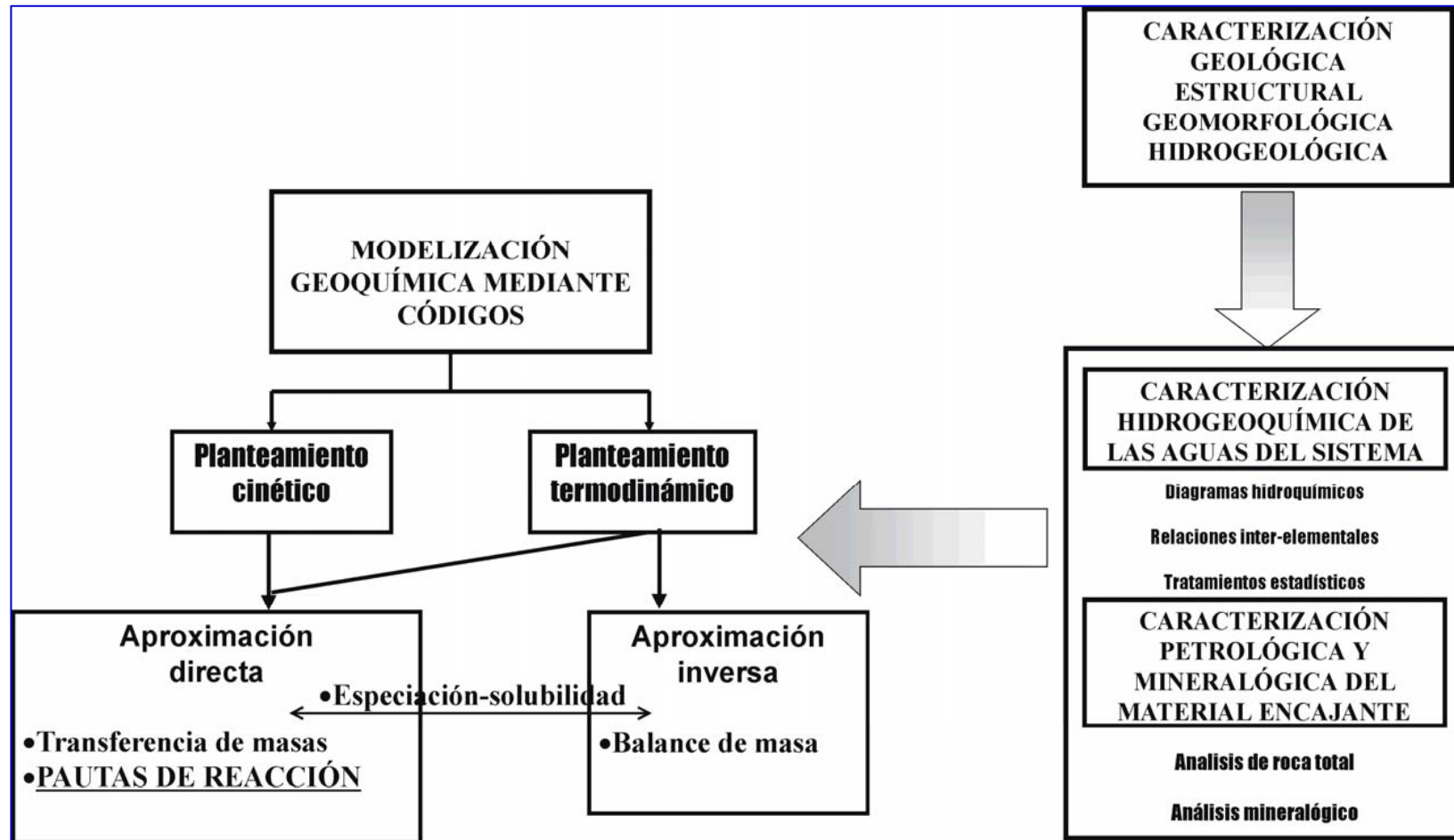


ASPECTOS CUALITATIVOS DE LA INTERACCIÓN AGUA-SUELO EN OPERACIONES DE RECARGA ARTIFICIAL DE ACUÍFEROS. EL CASO DE LA CUBETA DE SANTIUSTE (SEGOVIA)

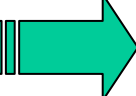
FERNÁNDEZ ESCALANTE, A. Enrique

Esquema operacional de las distintas etapas que permiten conocer las pautas de reacción...



... previsibles como consecuencia de procesos de interacción entre aguas de distintas composiciones y suelos/rocas en unas condiciones determinadas (tomado de Buil y Fdez. Escalante, 2001)

Metodología para la determinación de ambientes hidrogeoquímicos

- Pautas de reacción y transferencia (PHREEQC)
- Cálculos de Especiación-Solubilidad  NETPATH
- Reacciones de disolución-precipitación

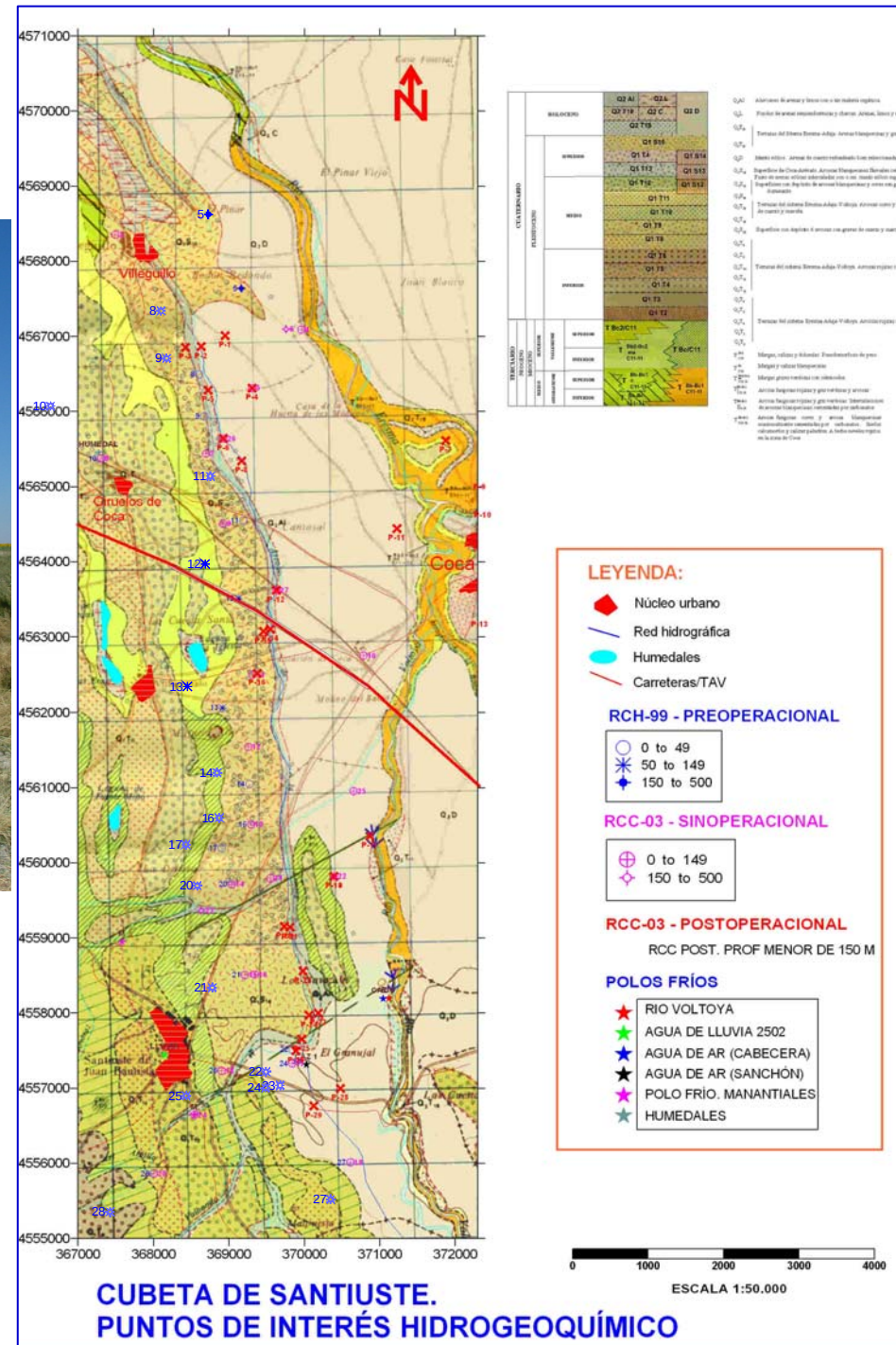


Ambientes Hidrogeoquímicos

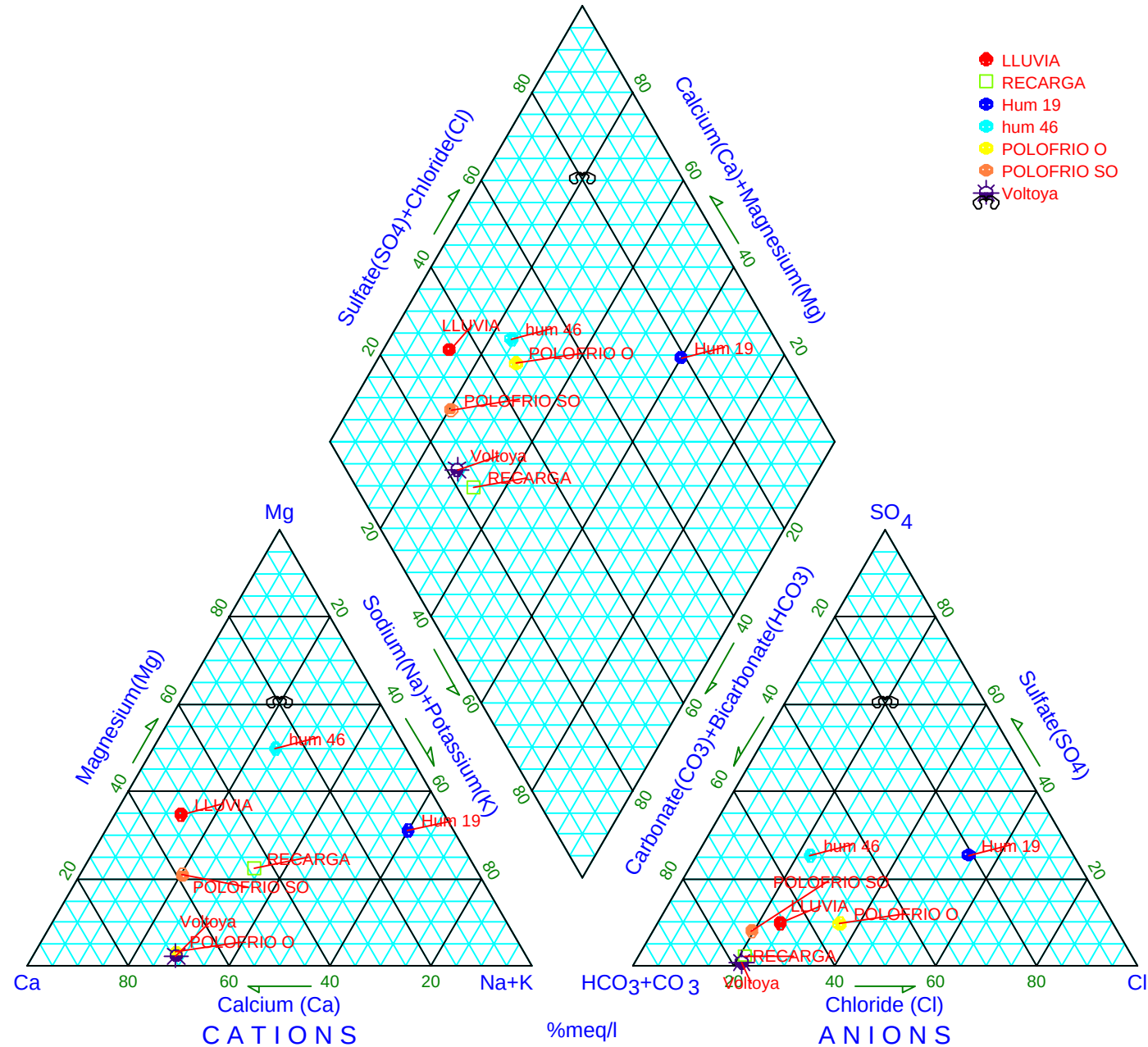
Polos fríos del sistema



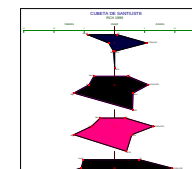
Humedales



Caracterización polos fríos



Red de control de la hidroquímica Fase preoperacional (RCH-1999)

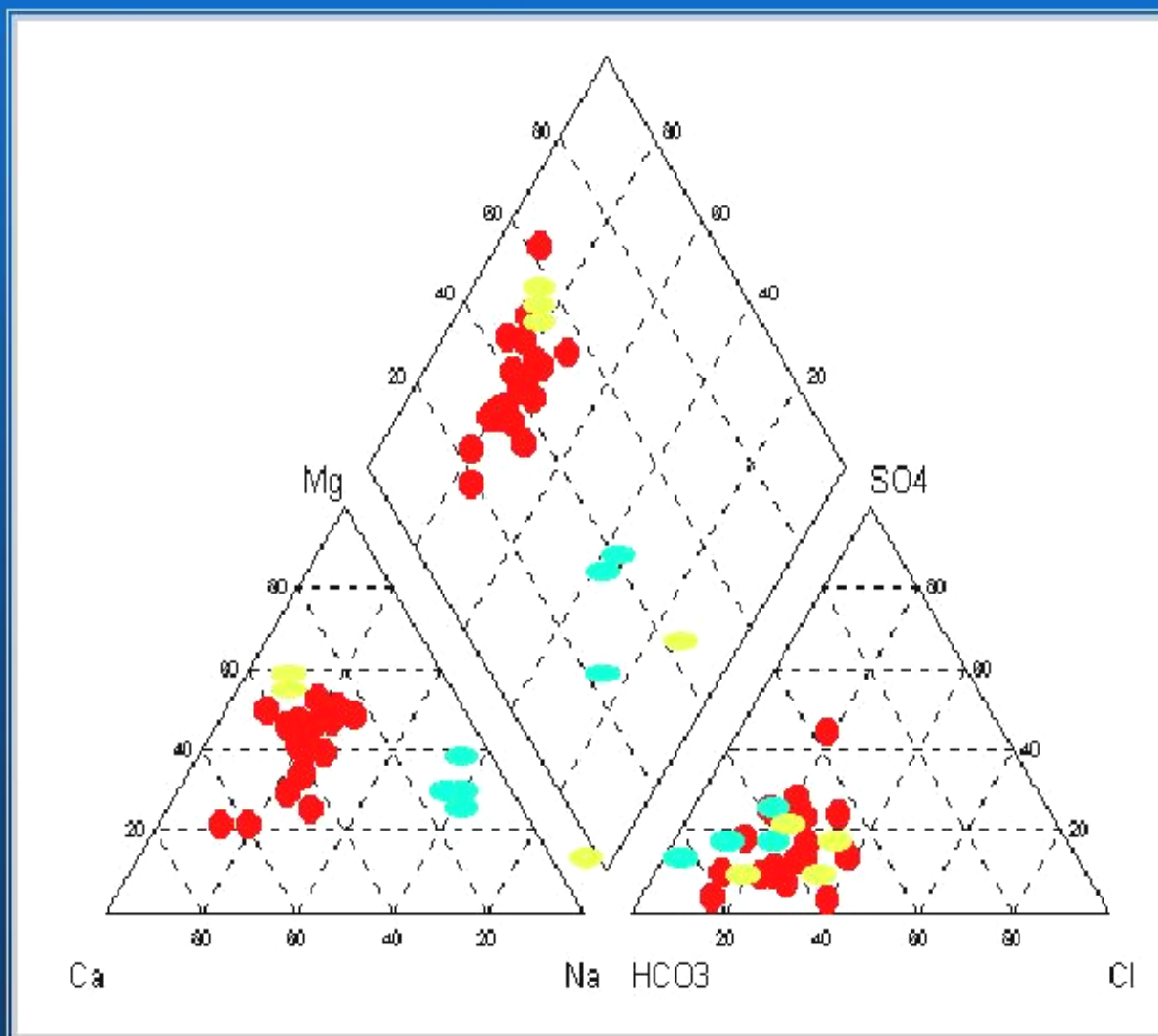


predominan las facies bicarbonatadas
cálcico-magnésicas o magnésico-cálcicas

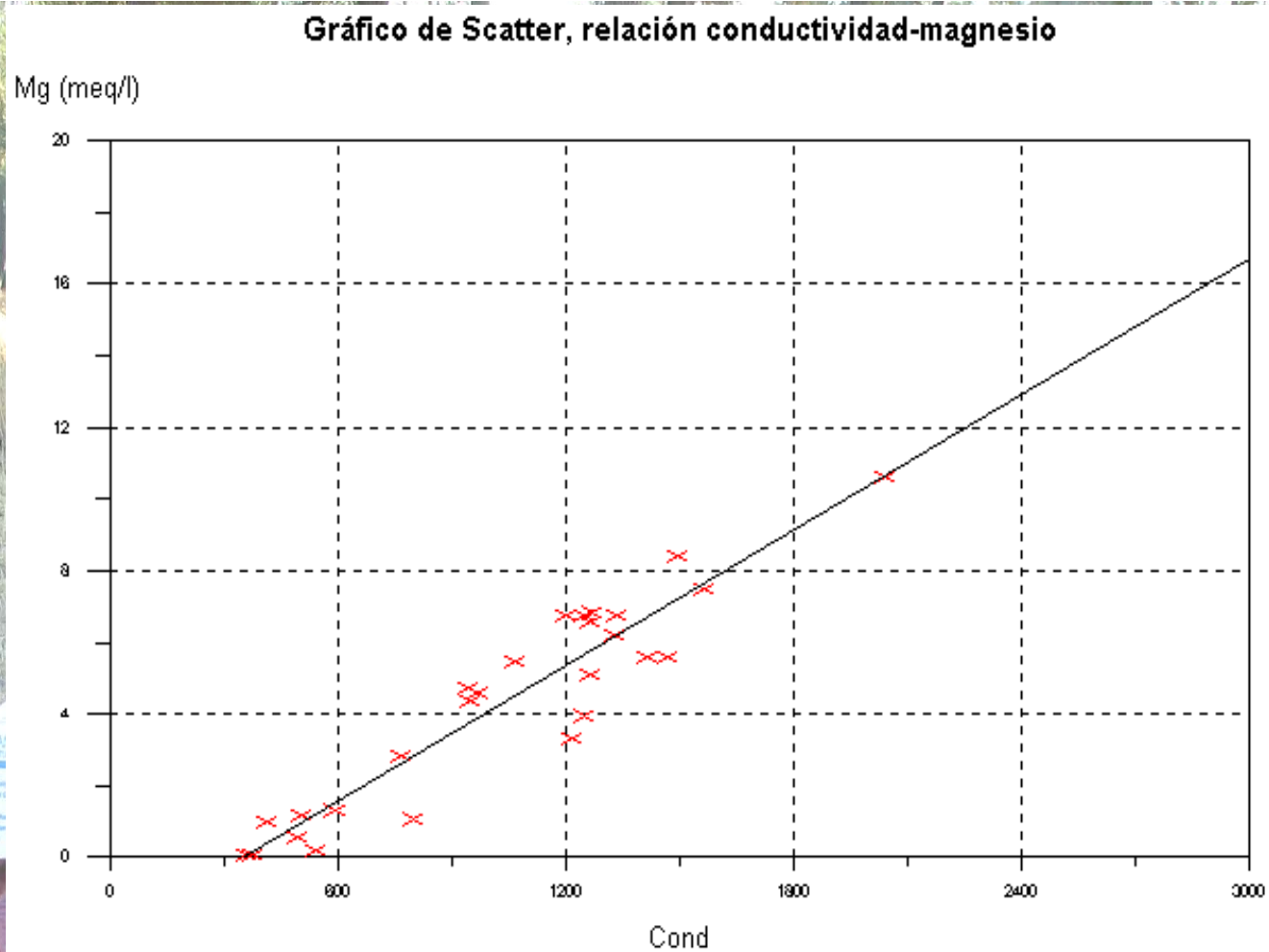
captaciones
de profundidad
inferior a 75 m.

captaciones
entre 75 y 150 m

captaciones
de más de 150 m
riesgo desodificación
para el regadío



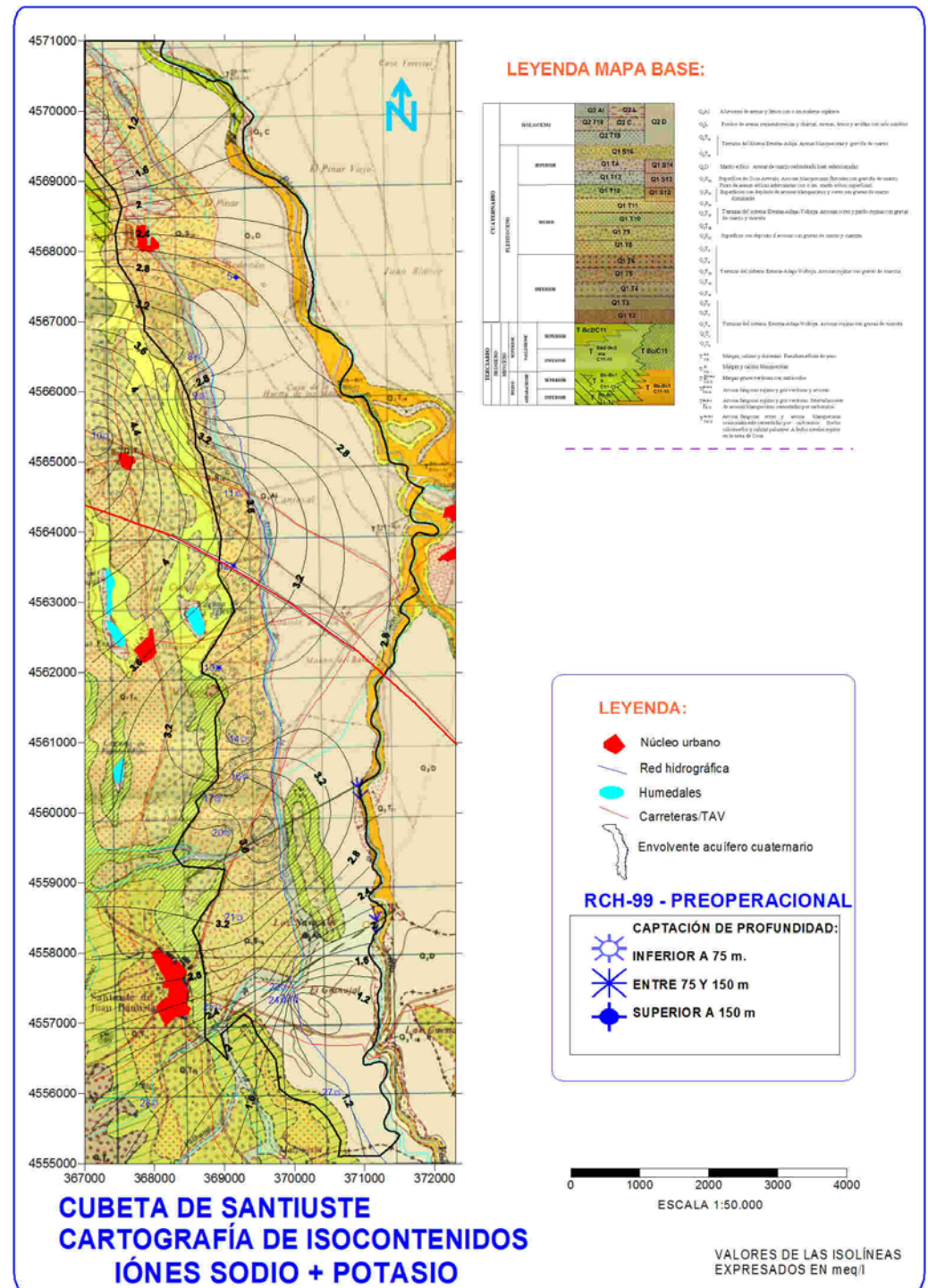
Análisis estadístico multivariante



Coherencia en la distribución iónica

Cartografías de isocontenidos. Fase preoperacional

- Distribución de conductividad
- Ion Cl^-
- NO_3
- Iones alcalinos ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)
- Iones alcalinotérreos ($\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$)
- CO_3H^- y $\text{CO}_3^{=}$
- $\text{SO}_4^{=}$



Cartografías de isorrelaciones iónicas (preOPERACIONAL)

- Relación iónica magnesio/calcio
- Relación iónica potasio/sodio
- Relación iónica cloruro/bicarbonato
- Relación iónica sulfato/cloruro

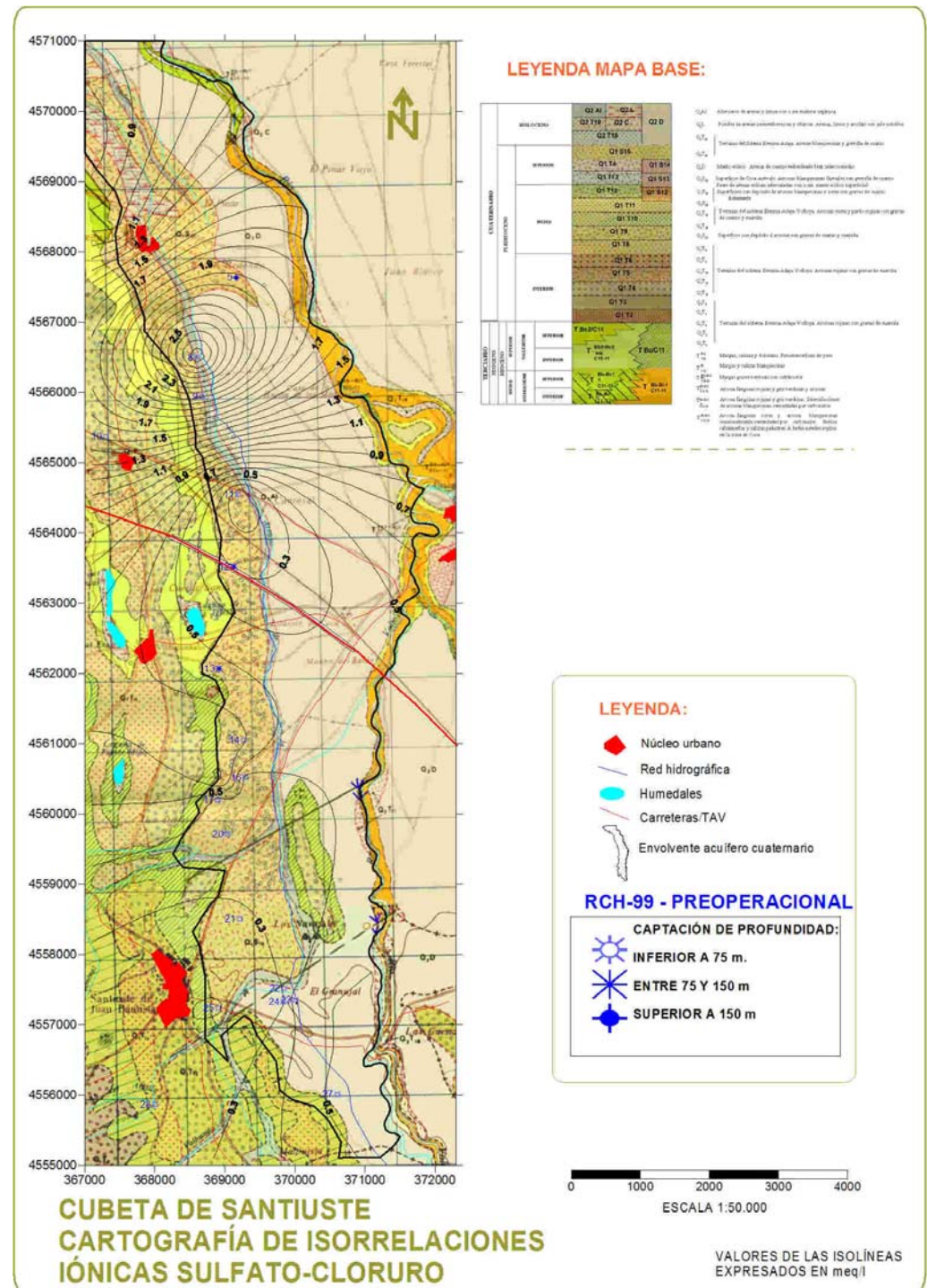
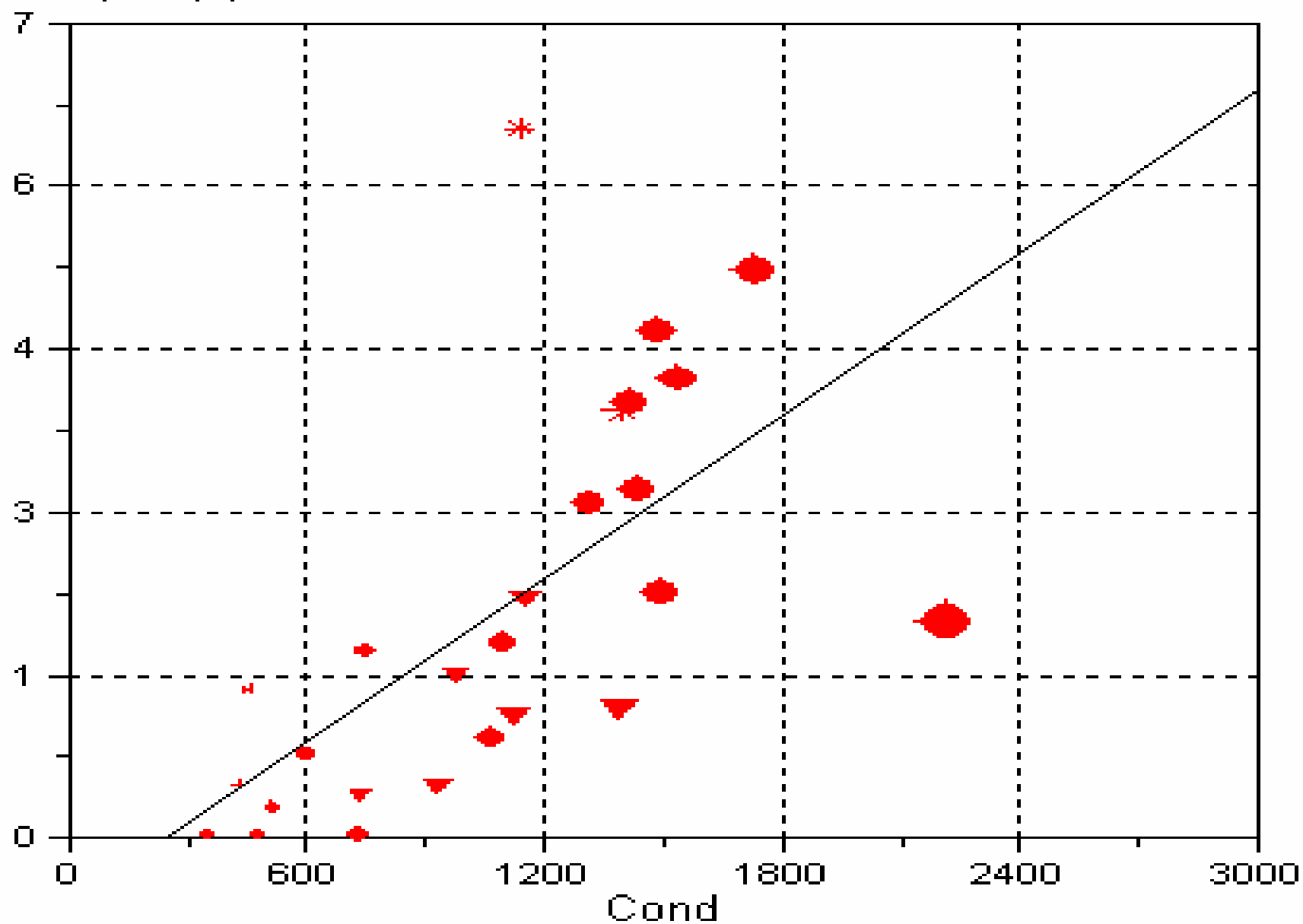
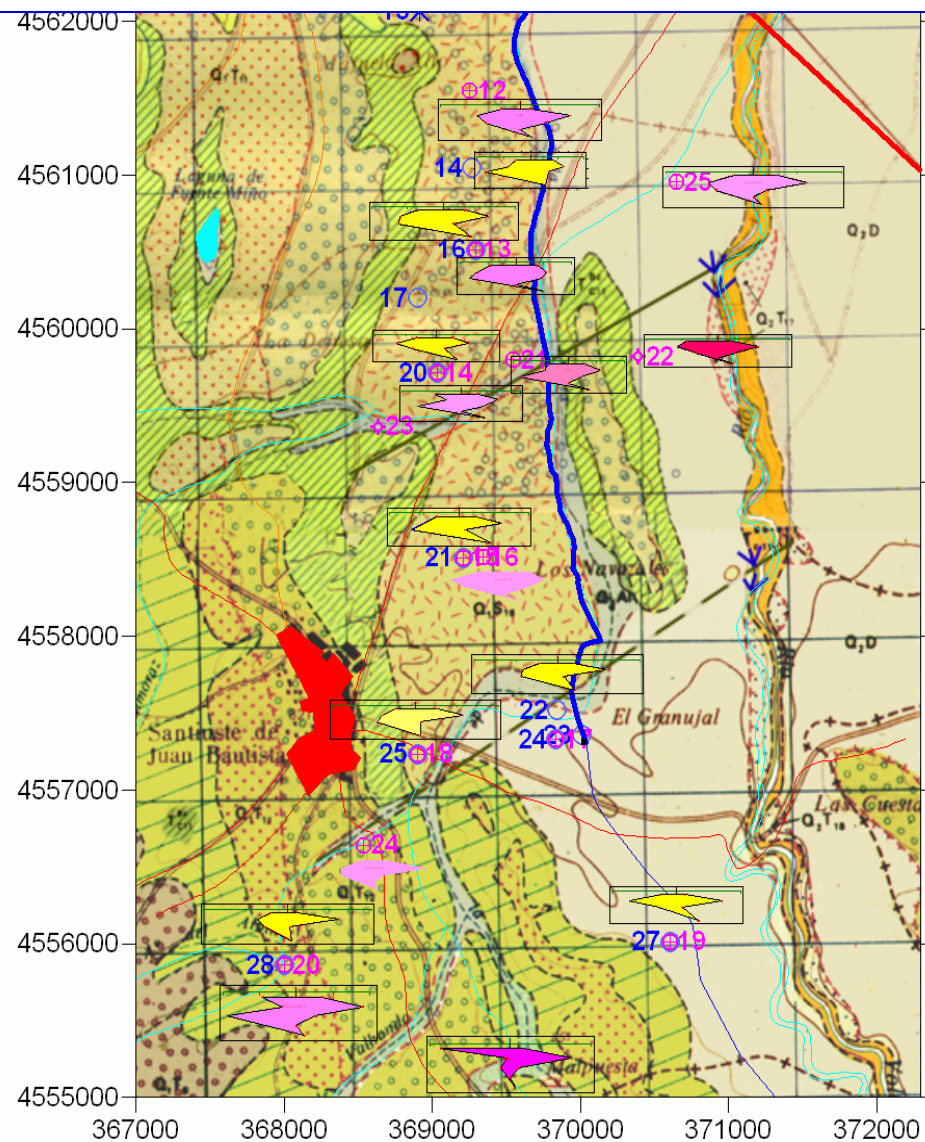


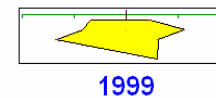
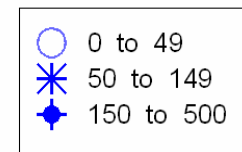
Gráfico de Scatter. Relación conductividad-nitratos

NO3 (meq/l)

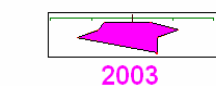
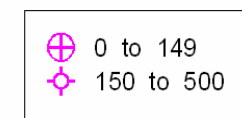




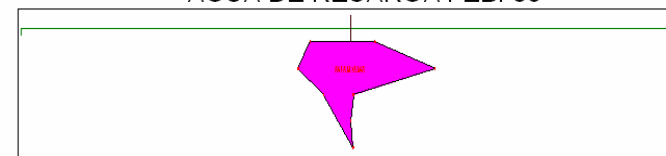
RCH-99 - PREOPERACIONAL



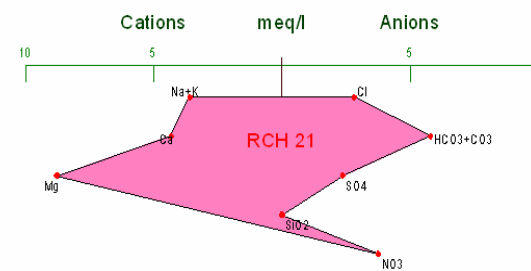
RCC-03 - SINOPERACIONAL



AGUA DE RECARGA FEB. 03



HIDROQUIMICA CUBETA SANTIUSTE RED CONTROL HIDROQUIMICA FEB 03



ESCALA 1:50.000

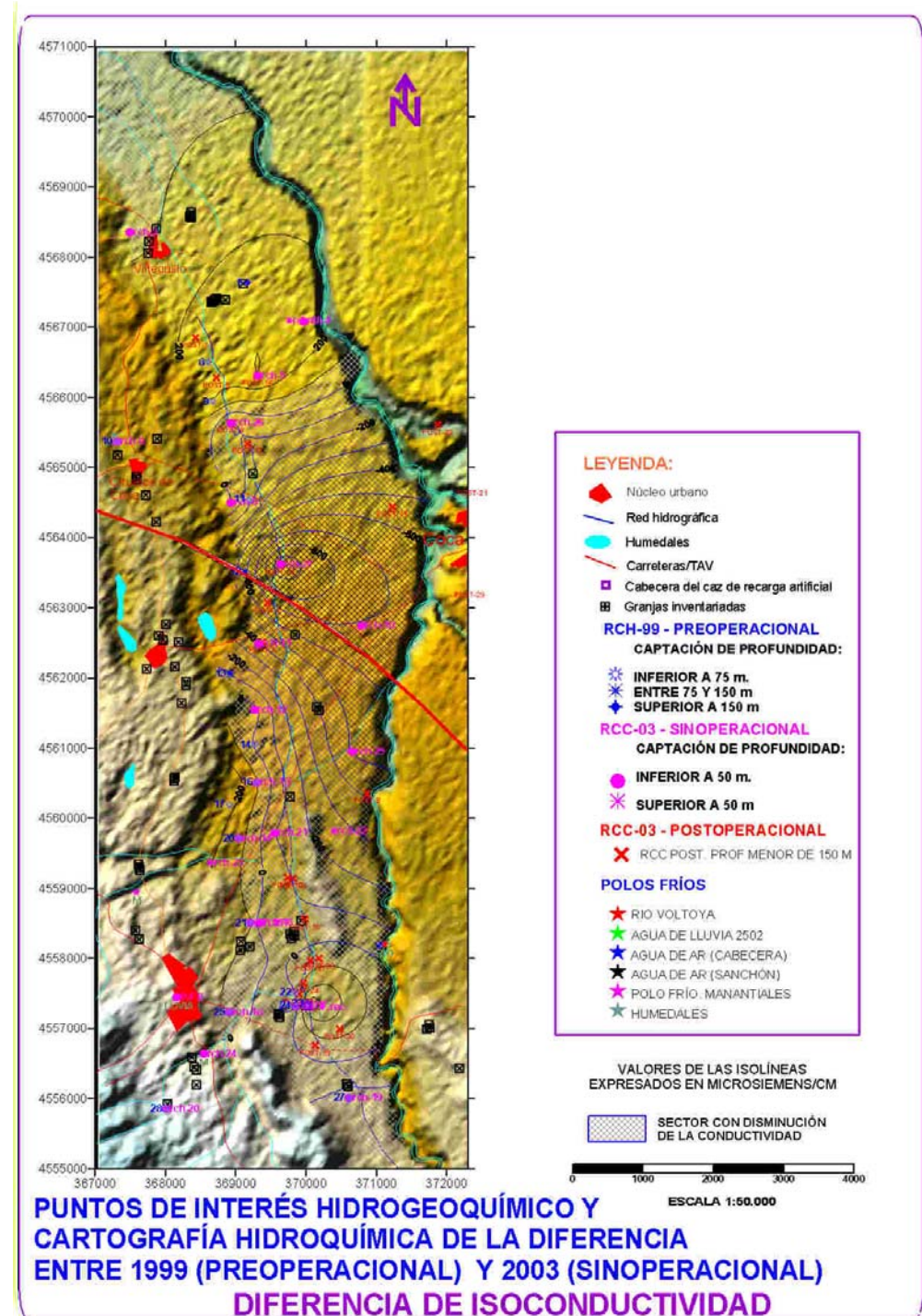
5.

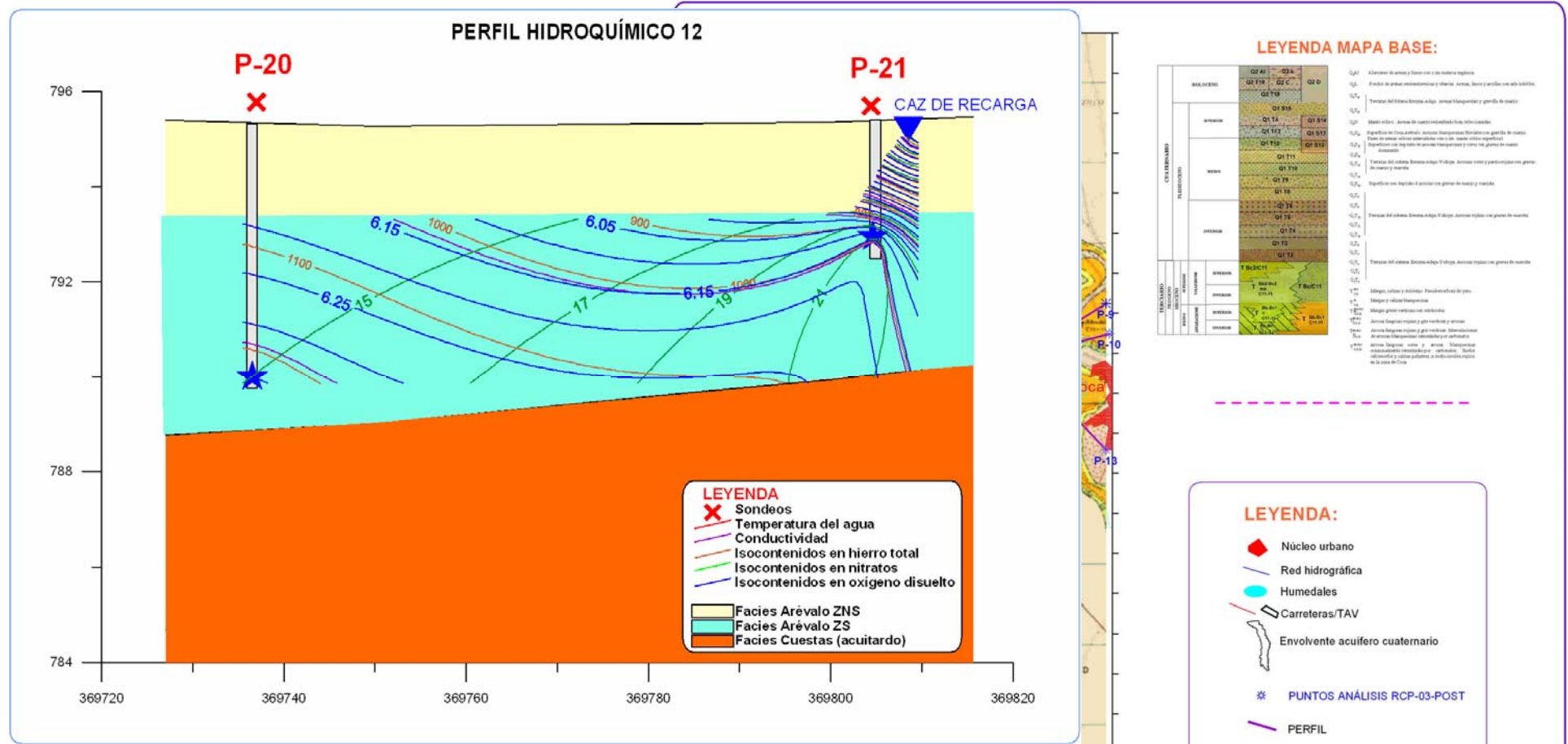
- CUBETA DE SANTIUSTE
CARTOGRAFÍA DE ISORRELACIONES
IÓNICAS HIERRO TOTAL/OXIGENO DISUELTO



Mapas de isovariaciones de isocoras e isorrelaciones iónicas entre 1999 y 2005

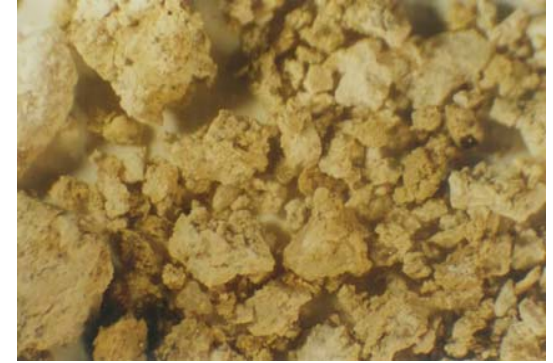
- Distribución de ion $\text{SO}_4^{=}$
- Distribución de la concentración de CO_3H^- y $\text{CO}_3^{=}$
- Distribución de la concentración de iones alcalinotérreos ($\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$)
- Distribución de la concentración de iones alcalinos ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)
- Distribución de la concentración de ion NO_3
- Distribución de la concentración de ion Cl^-
- Distribución de conductividad



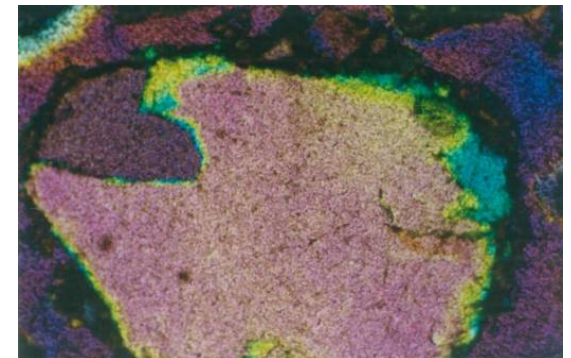
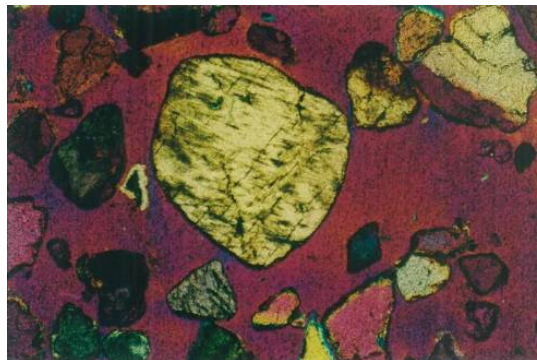
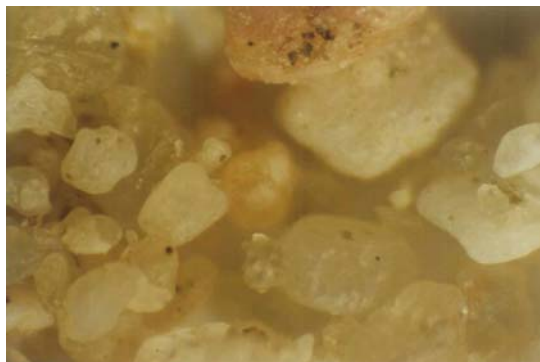




SUELOS

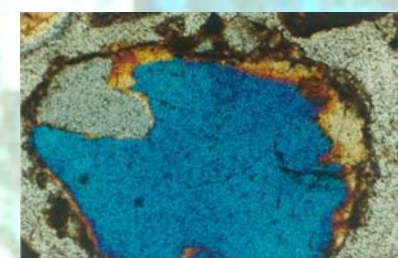
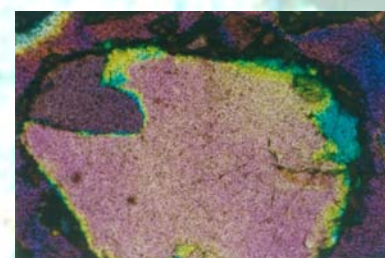
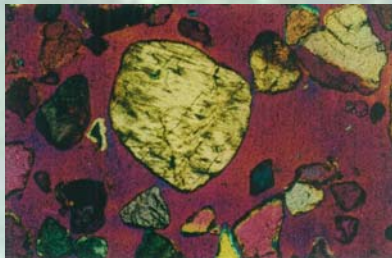
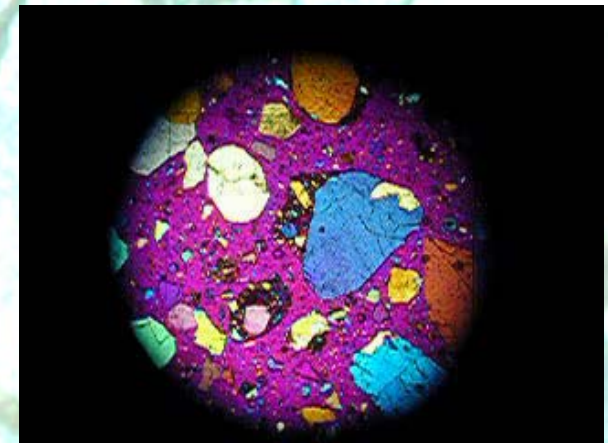
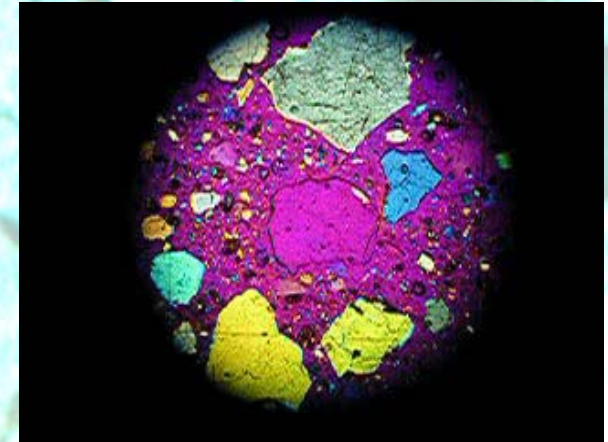


- **Ensayos granulométricos de las muestras de arena**
- **Estudio textural y composicional**
- **Lupa binocular**
- **Microscopio de luz polarizada**



Estudio de la petrografía en lámina delgada

- * **Minerales mayoritarios:** Cuarzo, Plagioclasa, Feldespato potásico, Biotita,
- * **Fracción pesada:** Epidota, Anfíbol
 - El circón, el apatito y los minerales opacos son habituales
- * **Alteritas:** Biotita, clorita, rutilo. Esfena y opacos (ilmenita-magnetita)
 - Cristales con **alteración cálcica** (epidota)
 - Cordierita: reemplazada por moscovita y clorita
 - Plagioclasa: **alteración sericítica**
 - Venillas o gránulos de **calcita intersticial** y **manchas ferruginosas** con diseminados finos intergranulares, cristales subhedrales (puntitos blancos) y masas framboidales encajadas en los poros de la matriz



Pautas de reacción y transferencia

Mineralogía primaria	Mineralogía secundaria
Halita, (NaCl)/ Silvita, (KCl)	Silvita, (KCl)/ Halita, (NaCl)
Dolomita, (CaMg (CO ₃) ₂)	Calcita, Ca (CO ₃)
Anhidrita, (CaSO ₄)	Anhidrita, (CaSO ₄)· 2H ₂ O
Plagioclasas, (Na _{0.55} ,Ca _{0.45}) Al Si ₃ O ₈	Calcita, Ca (CO ₃) Prehnita, Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ Caolinita, Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Feldespatos potásicos, (K _{0.97} ,Na _{0.03}) Al Si ₃ O ₈ Microclina, KAlSi ₃ O ₈	Caolinita, Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ / Illita, K _{0.6} Na _{0.05} Fe _{0.05} Mg _{0.1} Al _{2.3} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂
Albita, Na AlSi ₃ O ₈	
Biotitas, KMgFe _{1.2} Si _{2.8} Al _{1.3} O ₁₀ (OH) ₂	Cloritas, Mg _{4.9} Fe _{0.1} Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈ / Crisotilo, Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Talco, (Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂)
Hornblenda, Ca _{1.8} Mg _{2.46} Fe _{2.16} Al _{0.9} Si _{7.022} (OH) ₂	Cloritas, Mg _{4.9} Fe _{0.1} Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈ / Crisotilo, Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Talco, (Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂)

Cálculos de Especiación-Solubilidad  Netpath

Modelos evolutivos teóricos

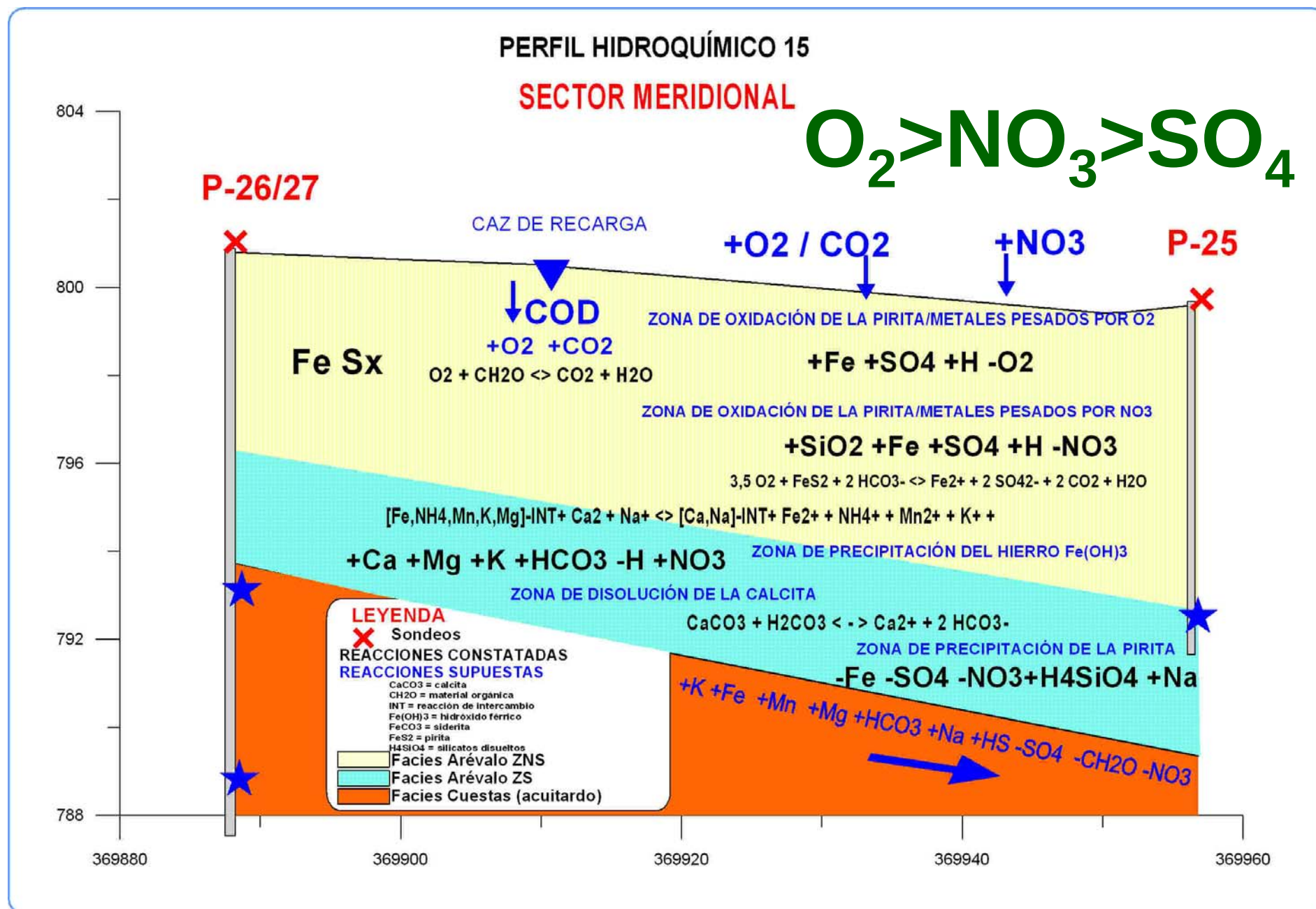
- **Modelo I:**
- 0,5 plagioclase (An45) + 0,06 feldespato potásico + 1,6 Ex Na/Ca + 0,00095 biotita $\Rightarrow$ 0,27 caolinita + 0,01 illita + 1,81 calcita,
- 0,5 plagioclase (An45) + 0,06 feldespato potásico + 1,6 Ex Na/Ca + 0,001 biotita $\Rightarrow$ 0,28 caolinita + 0,0007 clorita + 1,81 calcita,
- 0,5 plagioclase (An45) + 0,06 feldespato potásico + 1,6 Ex Na/Ca + 0,00095 biotita $\Rightarrow$ 0,28 caolinita + 0,001 crisotilo + 1,81 calcita
- **Modelo II:**
- 6,3 plagioclase (An 45) + 0,06 feldespato potásico + 0,00095 biotita $\Rightarrow$ 3,2 caolinita + 0,013 illita + 2,83 calcita + 11,6 SiO₂
- 6,3 plagioclase (An 45) + 0,06 feldespato potásico + 0,001 biotita $\Rightarrow$ 3,2 caolinita + 0,0007 clorita + 2,83 calcita + 11,6 SiO₂
- 6,3 plagioclase (An 45) + 0,06 feldespato potásico + 0,00095 biotita $\Rightarrow$ 3,2 caolinita + 0,0011 crisotilo + 2,83 calcita + 11,6 SiO₂

Netpath: Formulación teórica términos puros

Reacciones de disolución-precipitación

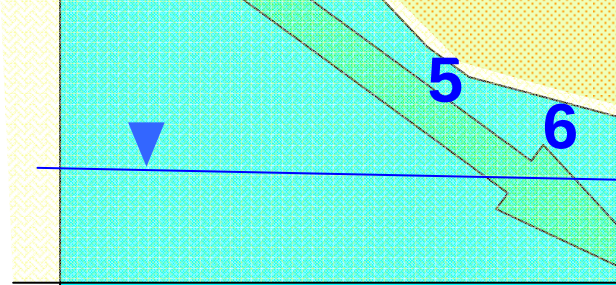
- **Reacciones de disolución-precipitación dependientes del pH del medio**
- $H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$
- $CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 HCO_3^-$
- $SiO_2 + 2H_2O \rightarrow H_4SiO_4$
- $Fe(1-x)Mn(x)CO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons (1-x)Fe^{2+} + x Mn^{2+} + 2 HCO_3^-$
- $Fe(OH)_3 + x H_4SiO_4 + H_2O \rightleftharpoons (1-x)Fe(OH)_3 + x H_4SiO_4 + H_2O$
- **– Reacciones Redox con metales y material orgánica**
- $O_2 + CH_2O \rightarrow CO_2 + H_2O$
- $NO_3^- + 1,25 CH_2O \rightarrow 0,5 N_2 + 0,25 CO_2 + HCO_3^- + 0,75 H_2O$
- $NO_3^- + 0,5 CH_2O \rightarrow NO_2 + 0,5 CO_2 + 0,5 H_2O$
- $3,75 O_2 + FeS_2 + 4 HCO_3^- \rightarrow Fe(OH)_3 + 2 SO_4^{2-} + 4 CO_2 + 0,5 H_2O$
- $3,5 O_2 + FeS_2 + 2 HCO_3^- \rightarrow Fe^{2+} + 2 SO_4^{2-} + 2 CO_2 + H_2O$
- $2,8 NO_3^- + FeS_2 + 0,8 H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2 SO_4^{2-} + 1,5 N_2 + CO_2$
- $3 NO_3^- + FeS_2 + HCO_3^- + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2 SO_4^{2-} + 1,5 N_2 + CO_2$
- $Fe(OH)_3 + 0,25 CH_2O + 1,75 CO_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2 HCO_3^- + 0,75 H_2O$
- $O_2 + 4 FeCO_3 + 6 H_2O \rightarrow 4 Fe(OH)_3 + 4 CO_2$
- $NO_3^- + 5 FeCO_3 + 8 H_2O \rightarrow 5 Fe(OH)_3 + 1/2 N_2 + HCO_3^- + 4 CO_2$
- $MnO_2 + 0,5 CH_2O + 1,5 CO_2 + 0,5 H_2O \rightarrow Mn^{2+} + 2 HCO_3^-$
- **– Reacciones posteriores a los procesos de mezcla**
- $O_2 + 4 Fe^{2+} + 8 HCO_3^- + 2 H_2O \rightarrow 4 Fe(OH)_3 + 8 CO_2$
- $0,2 NO_3^- + Fe^{2+} + 1,8 HCO_3^- + 0,6 H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 0,1 N_2 + 1,8 CO_2$
- $NO_2^- + 3 Fe^{2+} + 5 HCO_3^- + 2 H_2O \rightarrow 0,5 N_2 + 3 Fe(OH)_3 + 5 CO_2$
- $2 O_2 + NH_4^+ + 2 HCO_3^- \rightarrow NO_3^- + 2 CO_2 + 3 H_2O$
- $0,5 O_2 + Mn^{2+} + 2 HCO_3^- \rightarrow MnO_2 + 2 CO_2$
- **– Reacciones de intercambio**
- $[Fe, NH_4, Mn, K, Mg] - INT + Ca^{2+} + Na^+ \rightleftharpoons [Ca, Na] - INT + Fe^{2+} + NH_4^+ + Mn^{2+} + K^+ + Mg^{2+}$
- $[H_4SiO_4] - INT + X \rightleftharpoons [X] - INT + H_4SiO_4$
- $[H_2PO_4] - INT + CO_3^{2-} \rightleftharpoons [HCO_3] - INT + H_2PO_4^-$
- $[OH] - INT + F^- + CO_2 \rightleftharpoons [F] - INT + HCO_3^-$
- Donde:
- – $CaCO_3$ = calcita
- – CH_2O = materia orgánica
- – INT = reacción de intercambio
- – $Fe(OH)_3$ = hidróxido férrico
- – $FeCO_3$ = siderita
- – FeS_2 = pirita
- – H_4SiO_4 = especies silicatadas dominantes disueltas en el agua.
- Una vez conocidas se puede llevar a cabo una atribución distribuida en los perfiles hidroquímicos específicamente seleccionados.

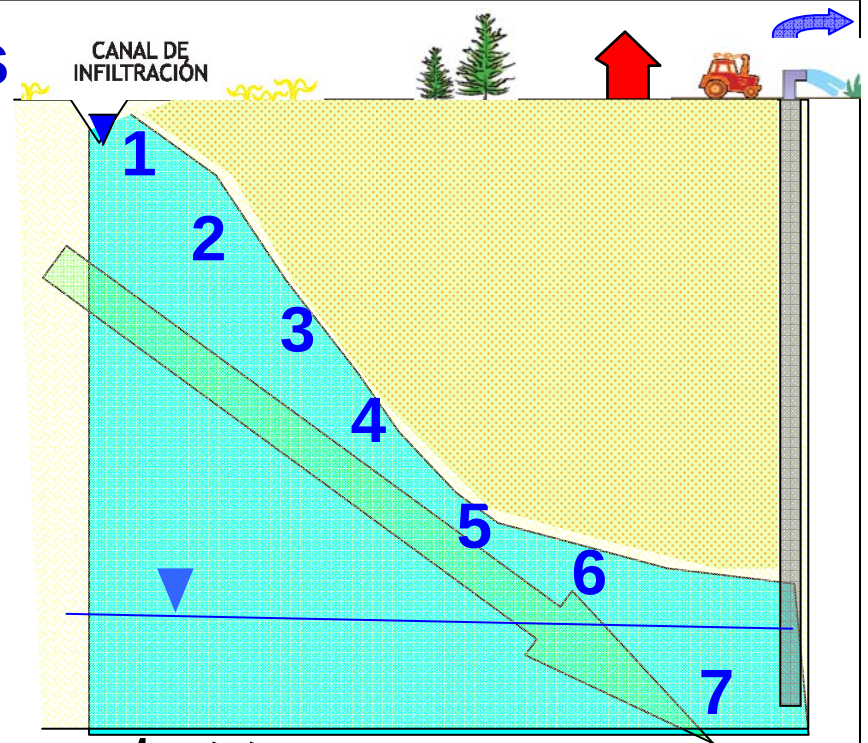
Ejemplo: Ambientes Hidrogeoquímicos Santiuste



Pautas evolutivas previsibles en el acuífero superficial

(Cubeta de Santiuste)

- **infiltración agua >>**
 - **condiciones anóxicas >>**
 - **ligera acidificación >>**
 - **nueva incorporación de bicarbonato >>**
 - **oxidación de la materia orgánica
y de la pirita > reducción de nitratos >>**
 - **aumento de sulfatos y silicatos...
(> tiempo de residencia) >> hidróxidos de hierro >>**
 - **incrementos en Fe, Mn, NH₄⁺ y COD.**
- 



EVOLUCIÓN PREVISIBLE DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS TRAS LAS OPERACIONES DE AR (1)

Pautas evolutivas previsibles en el acuífero superficial

1) Desplazamiento de las aguas nativas:

- Precipitación de hidróxidos de Fe y Mn
- Nitrificación
- Consumo de oxígeno disuelto en el agua de AR

2) Intercambio iónico:

- Desorción: Ca^{++} y Na^+ >>> K, Mg, Fe^{++} , Mn^{++} y NH_4 (MON)
- F^- >>> SiO_2 (hidrólisis de minerales silicatados) y PO_4^{3-} (MON)
- Aumento de Fe y Mn (disolución de pirita/siderita/marcasita, desorción y reacciones Redox).<> Consumo de ácido >> incremento de HCO_3^- y ascenso del pH

Evolución con el tiempo de residencia: $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{++} < \text{NH}_4^+ < \text{SiO}_2 < \text{K}^+ < \text{PO}_4^{3-}$

- Disminución NO_3^- y oxígeno disuelto

3) Carbono (CIT + MON) y SO_4^{2-} >> bicarbonatos, CO_2 y Ca

4) MON (incremento potencial Redox) > Nitratos > ox. pirita >> prec. Fe, Mn, Ca y HCO_3^-

5) Oxidación >> prec. Fe (pirita), Ca, HCO_3^- y SO_4^{2-} ? >> oxígeno.

6) Pirita >> aumento del pH por efecto de la calcita > ralentiza el proceso de generación de sulfatos.

- Oxidación de NH_4^+ , COD y MON > consumo de O_2 y NO_3

7) CO_2 y la negativización Is calcita >> descenso del pH >> consumo de Fe y calcita.

Pautas evolutivas previsibles en la ZNS

(Cubeta de Santiuste)

- La presencia de **niveles carbonatados** en el acuífero aconseja **intervenir en el control del pH del medio**
- La presencia de **calcita** en el sistema y su precipitación (encostramientos) debe ser **controlada por la T^a de las aguas de AR**
- **Control O₂** para intervenir en el **equilibrio metaestable amonio-nitrato**
- El **N y P** tienden a **disminuir** en ambientes salinos

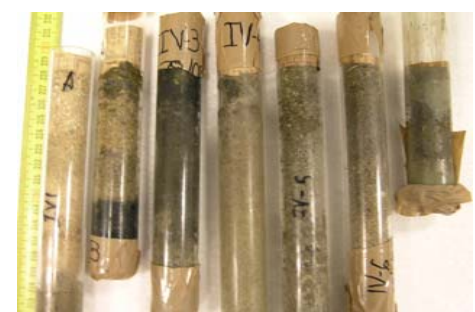
Solución problemas >>> Técnicas SAT

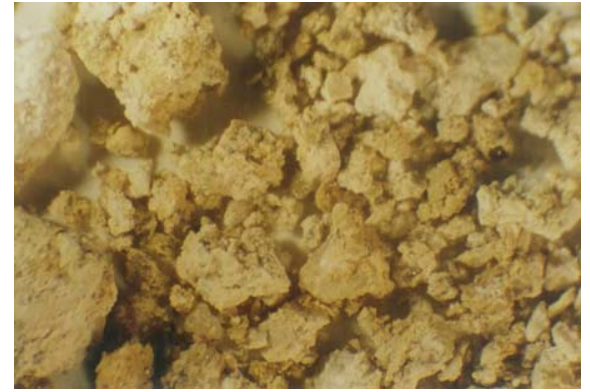
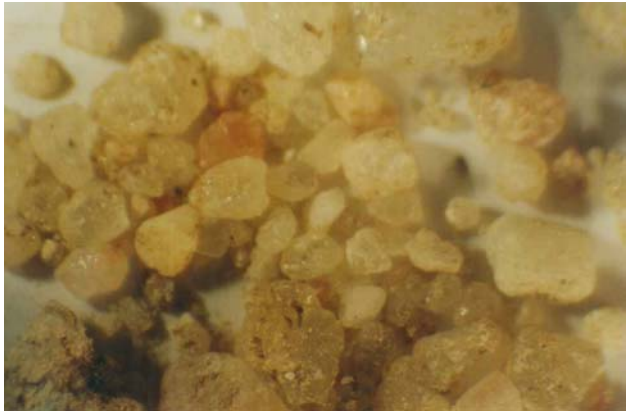
Pautas evolutivas previsibles en el acuífero profundo

- Facies bicarbonatadas cálcicas (condiciones oxidantes superficiales) >> cloruradas sódicas (condiciones reductoras propiciadas por la oxidación del COD)
- Intercambio catiónico de Ca y Mg x Na
- Oxidación de la MON (ambiente reductor -microorganismos + procesos diagenéticos-) >> CO₂ + agua
- Aumento en Fe y Mn >> precipitación de hidróxidos y formación de sustancias coloidales ferruginosas
- Reducción de sulfatos >> ácido sulfhídrico?, sulfitos y tiosulfatos con intercambio aniónico por carbonatos
- Intercambio catiónico de Na por Ca (catalizado por el ión NH₄⁺) y precipitación de CaCO₃
- Frecuente aparición de magnesio en hidróxidos asociado al hierro (II) (*Van Duijvenbode & Olsthoorn, 2002*)
- Ocasional incremento de la concentración de carbonato con aumento de la T^a del agua (*Tredoux & Cavé, 2002*)
- Agua gravífica pobre en oxígeno, sulfatos y nitratos y rica en bicarbonatos y amonio

Conclusiones >>> Técnicas SAT

- La presencia de **niveles carbonatados** en el acuífero aconseja **intervenir en el control del pH del medio**
- La presencia de **calcita** en el sistema y su precipitación (encostramientos) puede ser **controlada por la Tª de las aguas de AR**
- **Control O2** <> Fases nitrogenadas: **equilibrio metaestable amonio-nitrato** (génesis de nitratos requiere de condiciones fuertemente oxidantes y del amonio reductoras)
- El **N y P** tienden a **disminuir** en ambientes salinos





Agradecimientos

- Seguimiento en el marco del proyecto de I+D+i DINA-MAR (*Depth Investigations New Areas for Managed Aquifer Recharge*)
- C.P. 00-13-253 del Grupo Tragsa

