

EVOLUCION QUIMICA Y RELACIONES EMPIRICAS EN AGUAS NATURALES. II SISTEMA AUTOMATIZADO PARA EL MONITOREO DE LAS AGUAS

E. ALVAREZ-I. VINARDELL-J. R. FAGUNDO-E. REGUE-
RA-M. E. CARDOSO

INTRODUCCION

En los últimos años se han desarrollado una serie de métodos analíticos y equipos electrónicos novedosos con vistas al monitoreo de las aguas naturales en lugares de interés económico tales como ríos superficiales, embalses, pozos y otras fuentes donde se controla la calidad química y bacteriológica de las aguas, la salinidad, la mineralización y otros indicadores.

Existe como tendencia actual, la introducción de métodos de análisis químico de campo a base de maletas pequeñas que contienen los reactivos y accesorios necesarios para hacer «in situ» las determinaciones de los macroconstituyentes. También el desarrollo de equipos electrónicos portátiles mediante los cuales se puede determinar aisladamente oxígeno no disuelto, potencial de oxidación-reducción, temperatura, pH, conductividad eléctrica, así como potenciómetros provistos de electrodos selectivos para la medición de algunas iones tales como NO_3^- , Cl^- , Na^+ , CN^- , etc.

También han sido desarrollados algunos equipos para la detección de plaguicidas y otros contaminantes orgánicos. Más recientemente se han diseñado algunos equipos que simultáneamente determinan varios indicadores de calidad mediante electrodos acoplados y sistema de registro automático por vía analógica o digital.

Estas determinaciones se complementan con eficientes métodos de laboratorio como, por ejemplo, absorción atómica y cromatografía iónica líquida de alta precisión (HPLC), provistos de columnas de intercambiadores iónicos a base de zeolitas y otros materiales, para el caso de componentes inorgánicos, así como cromatografía gaseosa y sistemas acoplados de cromatografía gaseosa-espectrometría de masas (CGEM) para el caso de componentes orgánicos. Para ello es necesario la adición en el terreno de sustancias preservadoras y el almacenaje posterior en frío antes de ser analizada la muestra.

Con la problemática del monitoreo y el control de calidad de las aguas se asocia también la elaboración y explotación de software específicos con el objetivo de crear ficheros de datos, su procesamiento estadístico, la determinación de la precisión de los análisis químicos, búsqueda de tendencias y otros (Harris J., Laftis J. C. y Montgomery R., 1987; Druzhigen N. I. y Shishkin A. I., 1987).

En este trabajo se presenta un sistema automatizado para el monitoreo de las aguas (SAMA). La teoría en que se basan los algoritmos correspondientes ha sido presentada previamente en revistas especializadas (Fagundo J. R., Valdés J., Cardoso M. E., De la Cruz A., 1987; Fagundo J. R., Pajón J. M., 1987; Fagundo J. R., 1985) y en eventos científicos (Fagundo J. R., Pajón J. M., 1986; Fagundo J. R., Beato O., Cardoso M. E., 1986; Fagundo J. R., 1987; Fagundo J. R., Alvarez E., Vinardell I., Reguera E., Cardoso M. E., 1988).

RESUMEN:

Se presenta un sistema de algoritmos y programas implementados en lenguaje Turbo Pascal para microcomputadoras IBM compatibles y Nec PC 9801F que permite la evaluación de las propiedades químico-físicas e hidrogeológicas de las aguas naturales, la implementación de modelos de relaciones entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica y el control de la composición química, en términos de macrocomponentes, de un agua en un sitio o área de interés, mediante mediciones de conductividad eléctrica y el conocimiento previo de las relaciones empíricas existentes entre las respectivas magnitudes. En un ejemplo utilizado para ilustrar la ejecución del sistema, correspondiente a aguas de pozo en un acuífero cársico afectado por la intrusión salina, en la llanura meridional de Pinar del Río, las ecuaciones de mejor ajuste fueron de segundo grado para el HCO_3^- y Ca^{2+} y de primer grado para el resto de los iones.

MATERIALES Y METODOS

El sistema fue confeccionado en lenguaje Turbo Pascal para microcomputadoras IBM compatibles y NEC PC 9801 F. Los ficheros de datos se confeccionan en DbaseIII.

Los datos procesados fueron tomados de Arellano, D. M. (1987). Corresponden a dos pozos situados en la llanura meridional de Pinar del Río, durante el periodo 1980-1981. Se escogieron aguas con un rango de conductividad eléctrica entre 700 y 9 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los mismos reflejan las fluctuaciones estacionales correspondientes a dos años hidrológicos. Dichos pozos pertenecen a la red de control de la salinidad de la Empresa de Hidroeconomía de la provincia de Pinar del Río. Las muestras fueron tomadas por batometría.

En la región existe un acuífero cársico confinado con descarga libre al mar, el cual se encuentra afectado por la intrusión marina. En los periodos secos y como consecuencia de la sobreexplotación del acuífero para el regadío, disminuye la presión hidrostática incrementándose la salinidad de las aguas subterráneas. En los periodos de lluvia, esta situación se compensa por la recarga del acuífero.

DESCRIPCION DEL SISTEMA

SAMA ofrece las siguientes opciones:

1. Parámetros e índices geoquímicos (Programa AGMAR).
2. Relaciones lineales concentración iónica-conductividad eléctrica (Programa QUI MI H_2O).
3. Modelo lineal (Programa MODELOL).

4. Relaciones polinómicas concentración iónica-conductividad eléctrica (Programa REGRESIO).

5. Modelo polinómico (Programa MODELOP).

ILUSTRACION MEDIANTE UN EJEMPLO DE LA EXPLOTACION DEL SISTEMA SAMA.

Programa AGMAR

Está basado en el modelo Agua de Mar de Garrels, R. M. y Thompson, M., 1962. Permite determinar a partir de los valores de temperatura, pH, conductividad eléctrica y concentraciones iónicas: la mineralización como residuo seco según una correlación determinada por Markowic, M. y Pulina, M. (1965); total de sólidos solubles (TSS) y dureza; las concentraciones iónicas en mg/L y ‰ meq/L; la conductividad eléctrica teórica según las expresiones reportadas por Dudev, R. R. (1972), así como la precisión de los análisis químicos sobre la comparación con la conductividad eléctrica real; 27 relaciones de interés geoquímico; las relaciones concentración iónica-conductividad eléctrica; las concentraciones iónicas molales de los iones libres, los iones complejos y los pares iónicos (Garrels, R. M. y Christ, Ch. 1965): las relaciones de saturación de la calcita, la dolomita y el yeso, el índice de Tillam Trombe y la presión de CO_2 en equilibrio; los coeficientes de actividad y el por ciento de acomplejamiento de cada ion. Los datos se pueden introducir por fichero o teclado.

En la tabla 1 se muestran los datos de entrada y en las tablas 2-5 se presentan los resultados correspondientes a una muestra. En los mismos se pone de manifiesto que esta agua de tipo clorurada sódica, posee una relativamente alta mineralización, con un contenido de sólidos solubles próximo al gramo por litro. La precisión del análisis es buena (con un error de un 5 ‰). Las relaciones entre iones e iones-conductividad eléctrica son típicas de aguas cársicas afectadas por la intrusión del agua de mar en el acuífero. Estas aguas presentan insaturación respecto a los minerales calcita, dolomita y yeso y un bajo contenido de CO_2 (del orden de 3 mg/L). En este último caso el resultado obtenido por cálculo es muy parecido al hallado experimentalmente. Finalmente se infiere de los resultados de los iones que en mayor por ciento forman parte de pares iónicos e iones complejos son: HCO_3^- y CO_3^{2-} .

Mediante el procesamiento de otras muestras pudiera evaluarse cómo evolucionan las aguas a tra-

RESULTADOS DEL PROGRAMA AGMAR

Nombre de la muestra: PS 95 30 m

Temperatura: 25.00

PH: 7.60

Conductividad (25°): 1 494.00

Concentraciones iónicas (MEQ/L):

HCO_3^- = 3.03

CO_3^{2-} = 0.00

CL = 10.53

SO_4 = 0.98

CA = 4.15

MG = 2.08

CO_2 = 2.60

(NAK) = 8.31

Suma de iones = 29.08

Tabla 1. Datos de entrada del programa AGMAR (excepto Na K y suma de iones que son determinados por cálculos.)

** CONCENTRACIONES (MG/L) **

CO_2 = 2.60

Mineralización (calculada) = 926.28

Dureza = 312.00

** CONCENTRACIONES IONICAS (PPM) **

HCO_3^- = 184.88

CO_3^{2-} = 0.00

CL = 373.32

SO_4 = 47.07

CA = 83.08

MG = 25.28

NA = 191.05

TSS = 904.69

DUREZA = (Calculada) = 311.57

** CONCENTRACIONES EN % MEQ/L **

HCO_3^- = 20.84

CL = 72.42

SO_4 = 6.74

CA = 28.54

MG = 14.31

(NA+K) = 57.15

** CONDUCTIVIDAD TEORICA **

Conductividad teórica a 25 °C = 1 563.501

Relación Cond. Real /Cond. Teórica = 0.956

Error del análisis (%) = 4.652

Tabla 2. Impresión de los resultados del programa AGMAR: concentraciones en g/L; concentraciones iónicas en ppm; concentraciones iónicas en % meq/L; conductividad eléctrica teórica y error del análisis.

Tabla 3. Impresión de los resultados del programa AGMAR: relaciones iónicas; relaciones concentración iónica-conductividad eléctrica.

**** RELACIONES IONICAS ****

R[HCO ₃ /SUM tot]	=	0.104
[CL/SUM tot]	=	0.362
[SO ₄ /SUM tot]	=	0.034
[CA/SUM tot]	=	0.143
[MG/SUM tot]	=	0.072
[NAK/SUM tot]	=	0.286
[CA/MG]	=	1.995
[NAK/CA]	=	2.002
[NAK/MG]	=	3.995
[SO ₄ /CA]	=	0.236
[CL/NAK]	=	1.267
[CL/SO ₄]	=	10.745
[CL/HCO ₃]	=	3.475
[SO ₄ /HCO ₃]	=	0.323
[CA/HCO ₃]	=	1.370
[MG/HCO ₃]	=	0.686
[NAK/HCO ₃]	=	0.750
[(CA+MG)/NAK]	=	2.743
[HCO ₃ /(CA+HCO ₃)]	=	0.422
[HCO ₃ /(SO ₄ +CL)]	=	0.263
[SO ₄ /CL+HCO ₃]	=	0.072
[CL/(SO ₄ +HCO ₃)]	=	2.626
[(CL-NAK)/NAK]	=	0.267
[(CL-NAK)/MG]	=	1.067
[(CL-NAK)/SO ₄]	=	2.265
[(CL-NAK)/CL]	=	0.211
[(CL-NAK)/(SO ₄ +HCO ₃)]	=	0.554

****RELACIONES CONCENTRACION IONICA-CONDUCTIVIDAD ELECTRICA****

B	HCO ₃	=	2.0281
B	CL	=	7.0482
B	SO ₄	=	0.6560
B	CA	=	2.7778
B	MG	=	1.3922
B	NAK	=	5.5622
B	SUM	=	19.4645
B	DUREZA	=	4.1767
B	TSS	=	605.6013

vés de un perfil o a lo largo del eje de un pozo. También mediante este programa puede obtenerse una serie de conclusiones acerca de la naturaleza y características de las aguas naturales (Fagundo, J. R.; Arellano, D. M., Gutiérrez, J., 1987).

Programa QUIMIH₂O:

A partir de datos de concentraciones iónicas (Ci) y conductividad eléctrica (CE) se determinan las relaciones empíricas B_{Ci} que se establecen entre estos valores en un sitio o área homogénea (desde el punto de vista geológico o hidrogeológico), sobre la base de un modelo matemático del tipo.

$$B_{C_i} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i/CE}{N}$$

y crea un fichero con las ecuaciones correspondientes.

Este modelo se cumple satisfactoriamente cuando un solo factor es el dominante en el modo en que las aguas adquieren su composición química, como por ejemplo, la litología. Aunque en el ejemplo en cuestión el quimismo del agua está controlado por las propiedades del acuífero cársico (litología) y la intrusión marina, en el rango de conductividades escogidas domina el segundo factor (intrusión marina). En la tabla 6 se presentan la impresión de los datos de entrada, los valores de las medias y desviaciones standard de cada magnitud, así como las relaciones B_{Ci}.

En general se puede apreciar que los valores de las desviaciones standard son del mismo orden que las medias, lo cual indica la gran variabilidad de los datos en esta área.

Programa MODELO LINEAL

Permite determinar la composición química y la mineralización del sitio o área a controlar mediante mediciones de conductividad eléctrica y la utilización del juego de ecuaciones previamente determinadas. En la tabla 7 se pueden apreciar las magnitudes de estas ecuaciones y los resultados correspondientes a las muestras 1 y 15. En los restantes casos sólo se presenta el índice de similitud IS entre el valor real y el calculado por este modelo mate-

****CONCENTRACIONES IONICAS** (MOLALES)**

HCO ₃	=	3.0302741696E - 03	CMGCO ₃	=	00+ 00000000000
CO ₃	=	0.0000000000E+ 00	CAHCO ₃	=	0.0000000000E +00
CL	=	1.0530952807E- 02	CASO ₄	=	0.0000000000E +00
SO ₄	=	4.9004433766 E- 04	MGSO ₄	=	0.0000000000E +00
CA	=	2.0751877564E- 03	NASO ₄	=	0.0000000000E +00
MG	=	1.0400941044E- 03	HSO ₄	=	0.0000000000E +00
NA	=	8.3107519305 E- 03	NACO ₃	=	0.0000000000E +00
NAHCO ₃	=	0.0000000000E+ 00			

****INDICES QUIMICO FISICOS****

ITERACION No. 0

FUERZA IONICA	=	1.8146641851-02	RAIZ DE MU	=	1.3470947202E-01	PH DE SATURACION	=	7.2682396711E+00
RSC	=	1.9488315949E-01	LOG PCO ₂	=	-2.3607291093E+00	INDICE DE TILLMAN TROMBE	=	3.3176032888E-01
RSD	=	3.0393007641E-01	PCO ₂	=	4.3578360847E-03	LOG PCO ₂	=	-1.4594879800E+00
RSY	=	-1.8382212771E+00	CO ₂	=	6.5511331377E+00	CO ₂ EQUILIBRIO	=	5.2536930646E+01

ITERACION No. 2

FUERZA IONICA	=	1.7490437918E-02	RAIZ DE MU	=	1.3225141934E-01
RSC	=	1.449652512E-01	LOG PCO ₂	=	-2.3825167477E+00
RSD	=	2.0660318936E-01	CO ₂ (ATM)	=	4.1446060092E-03
RSY	=	-1.9700472311E+00	CO ₂ (PPM)	=	6.2724315240E+00

****MOLALIDADES IONICAS****

HCO ₃	=	2.8756210968E-03	CAHCO ₃	=	8.3860673629E-05
CO ₃	=	7.8678917923E-06	NACO ₃	=	7.2194225143E-07
CL	=	1.0530952807E-02	CMGHCO ₃	=	1.5416547851E-05
SO ₄	=	3.8247512441E-04	CACO ₃	=	6.9100901305E-06
CA	=	1.9295989212E-03	MGCO ₃	=	7.15663900789E-06
MG	=	9.7370017620E-04	CASO ₄	=	9.7223363080E-06
NA	=	8.2900113378E-03	NASO ₄	=	9.7223363080E-06
H ₂ CO ₃	=	1.4208879789E-04	NAHCO ₃	=	1.0287925837E-05
HSO ₄	=	6.4062318887E-10	NAHCO ₃	=	1.0287925837E-05

****COEFICIENTES DE ACTIVIDAD****

GCA	=	6.1219238234E-01	GMGHCO ₃	=	8.8454917202E-01
GMG	=	6.318258261BE-01	GHSO ₄	=	8.7742060911E-01
GHCO ₃	=	8.7866912325E-01	GCO ₃	=	5.9607576059E-01
GSO ₄	=	5.9269508267E-01	GNASO ₄	=	8.7742060911E-01
GNA	=	8.7657391503E-01	GCAHCO ₃	=	8.7866912325E-01
			GNaCO ₃	=	8.7866912325E-01

Tabla 4. Impresión de los resultados del programa AGMAR: concentraciones iónicas y molales de iones libres y complejos; pH de saturación, índice de Tillman Trombe, presión de CO₂ en equilibrio y coeficiente de actividad.

****% DE ACOPLEJAMIENTO****

HCO ₃	=	9.9868970414E+01
CO ₃	=	6.3847918504E+01
SO ₄	=	2.1322872053E+01
CA	=	2.3150725731E+01
MG	=	3.4782885631E-01
NA	=	1.3942220392E-01

Tabla 5. Impresión de los resultados del programa AGMAR: % de acoplejamiento.

RESULTADOS DEL PROGRAMA QUIMIH2O

COND25	HCO ₃	CL	SO ₄	CA	MG	NA+K	TSS
1494.00	3.03	10.53	0.98	4.15	2.08	8.31	904.77
1704.00	3.30	14.82	0.92	4.85	2.75	11.74	1164.69
1837.00	1.84	14.00	1.31	3.45	2.83	10.87	1025.09
1717.00	3.33	14.82	1.13	5.05	2.17	12.06	1187.90
1839.00	2.98	14.00	1.40	5.15	2.75	10.48	1123.02
1901.00	2.28	14.53	1.44	4.05	2.75	11.45	1101.36
8112.00	2.43	79.92	6.60	5.62	14.50	68.83	5171.68
8803.00	1.29	81.13	6.79	2.20	17.92	69.09	5132.91
781.00	2.57	4.37	0.46	3.10	0.83	3.47	485.75
877.00	2.43	5.80	0.58	3.05	1.08	4.68	563.57
1026.00	2.93	6.95	0.50	3.80	1.00	5.58	665.79
2054.00	3.13	17.75	1.71	4.45	3.08	15.06	1375.47
2397.00	3.02	21.24	2.25	4.80	2.17	19.54	1617.70
4750.00	4.33	47.69	5.21	6.85	10.83	39.55	3383.81
6410.00	4.41	54.41	5.90	7.75	10.48	46.49	3833.79

Tabla 6.

Impresión de los resultados del programa QUIMIH2O: fichero de datos; valores medios y desviaciones standard de las concentraciones iónicas; valores medios de $BCi=Ci/CE$ y sus desviaciones standard.

****VALORES MEDIOS DE LAS CONCENTRACIONES IONICAS****

MEDIA	DESVIACION STANDARD
COND = 3046.8000	COND = 2653.2113
HCO ₃ = 2.8867	HCO ₃ = 0.8198
CL = 26.7973	CL = 25.9850
SO ₄ = 2.4787	SO ₄ = 2.3465
CA = 4.5547	CA = 1.4517
MG = 5.1480	MG = 5.4625
NA+K = 22.4601	NA+K = 22.4372
TSS = 1915.8221	TSS = 1621.3426

****RELACIONES BI=CI/C. COND25****

MEDIA	DESVIACION STANDARD
COND = 1.00000	COND = 0.00000
HCO ₃ = 0.00156	HCO ₃ = 0.00092
CL = 0.00809	CL = 0.00125
SO ₄ = 0.00075	SO ₄ = 0.00016
CA = 0.00229	CA = 0.00108
MG = 0.00148	MG = 0.00037
NA+K = 0.00664	NA+K = 0.00125
TSS = 0.63454	TSS = 0.04577

mático. Dicho índice se calcula mediante la expresión:

$$IS = \frac{\sum_{i=1}^n (R1 \cdot R2)}{2}$$

donde $R1 = \frac{C_i \text{ Modelo}}{C_i \text{ Real}}$ si $C_i \text{ Modelo} < C_i \text{ Real}$ ó

$R1 = \frac{C_i \text{ Real}}{C_i \text{ Modelo}}$ si $C_i \text{ Modelo} > C_i \text{ Real}$

y $R2 = \frac{C_i \text{ Real}}{\sum +, - \text{ Real}}$ donde $\sum +, - \text{ Real}$ es la suma de los aniones y cationes

La magnitud R1 es siempre una fracción de 1 y representa la relación entre el valor real y el teórico. La magnitud R2 refleja el peso de cada ion en la composición química total de aniones y cationes.

El programa también representa gráficamente la composición química mediante diagramas de Stiff (1951) para cada pareja de valores reales y calculados (ver figura 1).

Programa REGRESION:

Determina las relaciones concentración iónica-conductividad eléctrica sobre la base de un modelo polinómico desde 1 hasta 5to. grado, del tipo:

$$y = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3 + b_4x^4 + b_5x^5$$

RESULTADOS DEL PROGRAMA MODELO LINEAL

Fichero de datos: pozobato

Fichero del modelo: qpozobato

HCO ₃	=	0.001565
CL	=	0.008089
SO ₄	=	0.000746
CA	=	0.002286
MG	=	0.001478
NA+K	=	0.006637
TSS	=	0.000000

Indice de similitud de la muestra 1 = 0.84984

Valores Corregidos Muestra 2

HCO ₃	=	2.66645
CL	=	13.78377
SO ₄	=	1.27199
CA	=	3.89509
MG	=	2.51786
NA+K	=	11.30936
TSS	=	1081.2619

Indice de similitud de la muestra 2 = 0.91486

Indice de similitud de la muestra 3 = 0.89970

Indice de similitud de la muestra 4 = 0.90115

Indice de similitud de la muestra 5 = 0.90712

Indice de similitud de la muestra 6 = 0.92477

Indice de similitud de la muestra 7 = 0.78509

Indice de similitud de la muestra 8 = 0.83831

Indice de similitud de la muestra 9 = 0.62926

Indice de similitud de la muestra 10 = 0.75459

Indice de similitud de la muestra 11 = 0.73841

Indice de similitud de la muestra 12 = 0.93141

Indice de similitud de la muestra 13 = 0.84974

Indice de similitud de la muestra 14 = 0.76321

Valores corregidos Muestra 15

HCO ₃	=	10.03047
CL	=	51.85093
SO ₄	=	4.78488
CA	=	14.65231
MG	=	9.47151
NA+K	=	42.54247
TSS	=	4067.4219

Indice de similitud de la muestra 15 = 0.86603

Indice de similitud del fichero = 0.83883

Tabla 7. Impresión de los resultados del programa MODELO LINEAL: fichero del modelo; valores corregidos (por el modelo) de las muestras e índices de similitud IS entre los valores reales y los determinados por el modelo.

RESULTADOS DEL PROGRAMA DE REGRESION POLINOMICA

FICHERO DE DATOS: pozobato

HCO₃

b ₀	=	0.000000000E+00	+-	0.000000000E+00
b ₁	=	2.0066874190E-03	+-	2.4162318619E-04
b ₂	=	-2.1134173921E-07	+-	3.3136646194E-08
S ₂	=	4.5643580692E-01	R ₂	= 3.2089073171E01 R = 5.6647218088E

CL

b ₀	=	0.000000000E+00	+-	0.000000000E+00
b ₁	=	9.1939760319E	+-	3.3826158637E-04
S ₂	=	8.8340493835E+00	R ₂	= 9.8691683548E-01 R = 9.9343688047E

SO₄

b ₀	=	0.000000000E+00	+-	0.000000000E+00
b ₁	=	8.3627142443E-04	+-	5.2202857822E-05
S ₂	=	2.1039868346E-01	R ₂	= 9.6178936170E-01 R = 9.8070860182E

Ca

b ₀	=	0.000000000E+00	+-	0.000000000E+00
b ₁	=	3.0716124366E-03	+-	2.8555334396E-04
b ₂	=	-3.0840872292E-07	+-	3.9161308472E-08
S ₂	=	6.3749530976E-01	R ₂	= 6.9750674799E-01 R = 8.3516869433E

Mg

b ₀	=	0.000000000E+00	+-	0.000000000E+00
b ₁	=	1.8298929131E+03	+-	1.3261213918E-04
S ₂	=	1.3577537835E+00	R ₂	= 9.5449771765E-01 R = 9.7698399048E

Na + K

b ₀	=	0.000000000E+00	+-	0.000000000E+00
b ₁	=	7.8064226293E-03	+-	3.3779143522E-04
S ₂	=	8.8095094871E+00	R ₂	= 9.8250096655E-01 R = 9.9121186764E

Tabla 8. Impresión de los resultados del programa REGRESION POLINOMICA: valores de los coeficientes de las ecuaciones polinómicas ajustadas, así como de la varianza R² y R (coeficiente de correlación) correspondiente a cada ion.

Fichero del modelo: pozobato

HCO₃

B₀ = 0.000000000E+00
B₁ = 2.0066874190E-03
B₂ = -2.1134173921E-07
B₃ = 0.000000000E+00
B₄ = 0.000000000E+00
B₅ = 0.000000000E+00

CL

B₀ = 0.000000000E+00
B₁ = 9.1937960319E-03
B₂ = 0.000000000E+00
B₃ = 0.000000000E+00
B₄ = 0.000000000E+00
B₅ = 0.000000000E+00

SO₄

B₀ = 0.000000000E+00
B₁ = 8.3627142443E-04
B₂ = 0.000000000E+00
B₃ = 0.000000000E+00
B₄ = 0.000000000E+00
B₅ = 0.000000000E+00

Ca

B₀ = 0.000000000E+00
B₁ = 3.0716124366E-03
B₂ = -3.0840872292E-07
B₃ = 0.000000000E+00
B₄ = 0.000000000E+00
B₅ = 0.000000000E+00

Mg

B₀ = 0.000000000E+00
B₁ = 1.8298929131E-03
B₂ = 0.000000000E+00
B₃ = 0.000000000E+00
B₄ = 0.000000000E+00
B₅ = 0.000000000E+00

Na+K

B₀ = 0.000000000E+00
B₁ = 7.8064226293E-03
B₂ = 0.000000000E+00
B₃ = 0.000000000E+00
B₄ = 0.000000000E+00
B₅ = 0.000000000E+00

Tabla 9. Impresión de los resultados del programa REGRESION POLINOMICA fichero de las ecuaciones de mejor ajuste correspondientes al modelo polinómico (mediante el modo automático):

RESULTADOS DEL PROGRAMA MODELO POLINOMICO

Fichero del modelo: ppozobato

Indice de similitud de la muestra 1 = 0.77569

Valores Corregidos

Muestra 2

HCO₃ = 2.86648
CL = 16.00571
SO₄ = 1.45586
CA = 4.43245
MG = 3.18564
NA+K = 13.59013
TSS = 1252.38884

Indice de similitud de la muestra 2 = 0.88252

Indice de similitud de la muestra 3 = 0.77285

Indice de similitud de la muestra 4 = 0.87968

Indice de similitud de la muestra 5 = 0.81390

Indice de similitud de la muestra 6 = 0.79349

Indice de similitud de la muestra 7 = 0.92628

Indice de similitud de la muestra 8 = 0.97197

Indice de similitud de la muestra 9 = 0.61136

Indice de similitud de la muestra 10 = 0.70968

Indice de similitud de la muestra 11 = 0.69248

Indice de similitud de la muestra 12 = 0.91201

Indice de similitud de la muestra 13 = 0.92015

Indice de similitud de la muestra 14 = 0.91119

Valores corregidos

Muestra 15

HCO₃ = 4.18878
CL = 59.06798
SO₄ = 5.37274
CA = 7.03313
MG = 11.75640
NA+K = 50.15345
TSS = 4045.58955

Indice de similitud de la muestra 15 = 0.92051

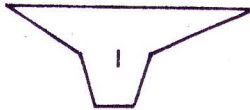
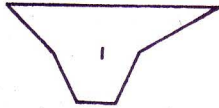
Indice de similitud del fichero = 0.83292

DIAGRAMAS DE STIFF

MUESTRA # 1

FACTOR DE CORRECCION: .3

Na+K ----- CL
CL ----- HCO₃
Mg ----- SO₄

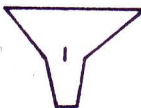
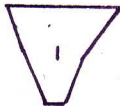


DIAGRAMAS DE STIFF

MUESTRA # 10

FACTOR DE CORRECCION: .3

Na+K ----- CL
CA ----- HCO₃
Mg ----- SO₄



DIAGRAMAS DE STIFF

MUESTRA # 15

FACTOR DE CORRECCION: .9

Na+K ----- CL
CA ----- HCO₃
Mg ----- SO₄

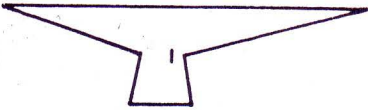


Tabla 10. Resultados del programa MODELO POLINOMICO: valores corregidos (por el modelo) de las muestras e indices de similitud IS entre los valores reales y los determinados por el modelo.

Figura 1. Impresión de los resultados gráficos mediante diagramas de Stiff comparativos, de la composición química de las aguas determinada por análisis químico y por el modelo QUIMI H20.



Figura 2. Representación gráfica del diagrama de dispersión y la ecuación de regresión de mejor ajuste correspondiente al ion HCO_3^- .

Cond. Elect.			
$b_0 =$	$0.000000000\text{E}+00$	\pm	$0.000000000\text{E}+00$
$b_1 =$	$2.006687419\text{E}-03$	\pm	$2.416231861\text{E}-04$
$b_2 =$	$-2.113417392\text{E}-07$	\pm	$3.313664619\text{E}-08$
$S_2 =$	$4.564358062\text{E}-01$	$R_2 =$	$3.208907317\text{E}-01$ $R = 5.664721808\text{E}-01$

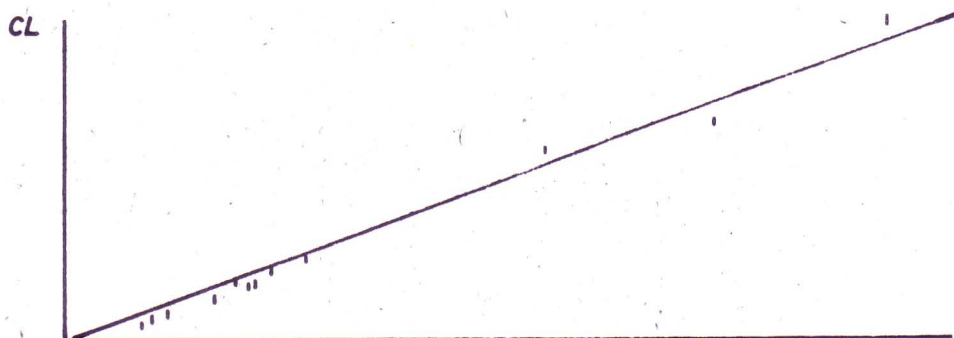


Figura 3. Representación gráfica del diagrama de dispersión y la ecuación de regresión de mejor ajuste correspondiente al ion Cl^- .

Cond. Elect.			
$b_0 =$	$0.000000000\text{E}+00$	\pm	$0.000000000\text{E}+00$
$b_1 =$	$9.193976031\text{E}-03$	\pm	$3.382615863\text{E}-04$
$S_2 =$	$8.834049383\text{E}+00$	$R_2 =$	$9.869168354\text{E}-01$ $R = 9.934368804\text{E}-01$

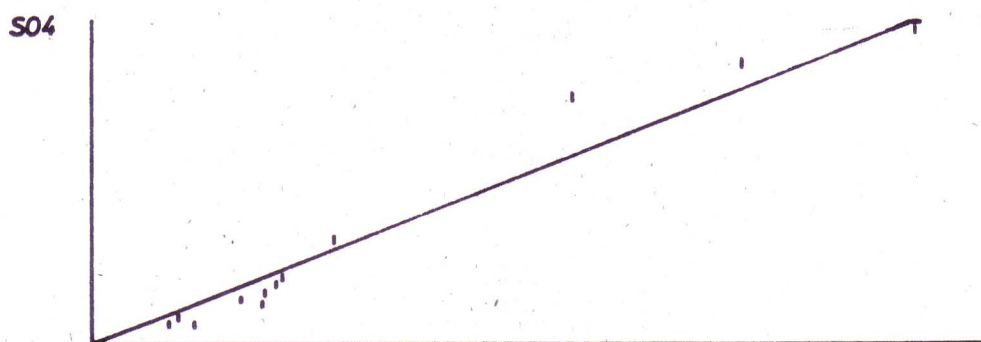


Figura 4. Representación gráfica del diagrama de dispersión y la ecuación de regresión de mejor ajuste correspondiente al ion SO_4^{2-} .

Cond. Elect.			
$b_0 =$	$0.000000000\text{E}+00$		
$b_1 =$	8.362	$\text{E}-04$	± 5.22 -05
$S_2 =$	2.10	$\text{E}-01$	$R_2 = 9.617$ $\text{E}-01$ $R = 9.80$ $\text{E}-01$

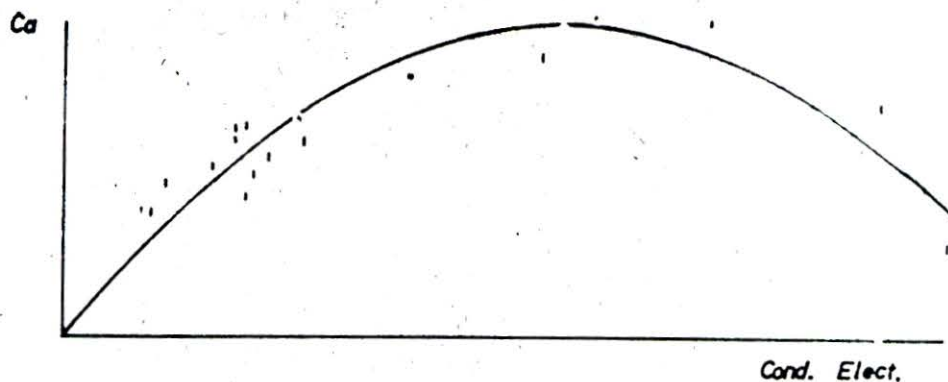


Figura 5. Representación gráfica del diagrama de dispersión y la ecuación de regresión de mejor ajuste correspondiente al ion Ca^{2+} .

$$\begin{aligned} b_0 &= 0.000000000\text{E}+00 & \pm & 0.000000000\text{E}+00 \\ b_1 &= 3.0716124366\text{E}-03 & \pm & 2.8555334396\text{E}-04 \\ b_2 &= -3.0840872292\text{E}-07 & \pm & 3.9161308472\text{E}-08 \\ S_2 &= 6.374530976\text{E}+01 & R_2 &= 6.9750674799\text{E}-01 \quad R = 0.81689433\text{E}+01 \end{aligned}$$

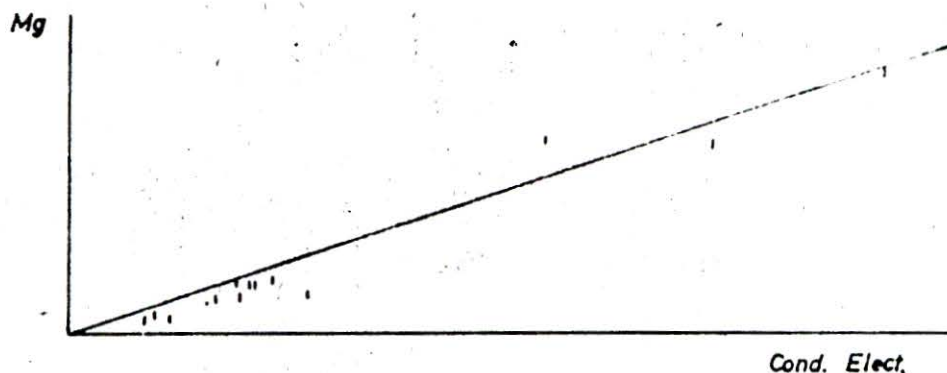


Figura 6. Representación gráfica del diagrama de dispersión y la ecuación de regresión de mejor ajuste correspondiente al ion Mg^{2+} .

$$\begin{aligned} b_0 &= 0.000000000\text{E}+00 & \pm & 0.000000000\text{E}+00 \\ b_1 &= 7.8063856106\text{E}-03 & \pm & 3.3779041986\text{E}-04 \\ S_2 &= 8.8094565265\text{E}+00 & R_2 &= 9.8250084020\text{E}-01 \quad R = 9.9121180390\text{E}-01 \end{aligned}$$

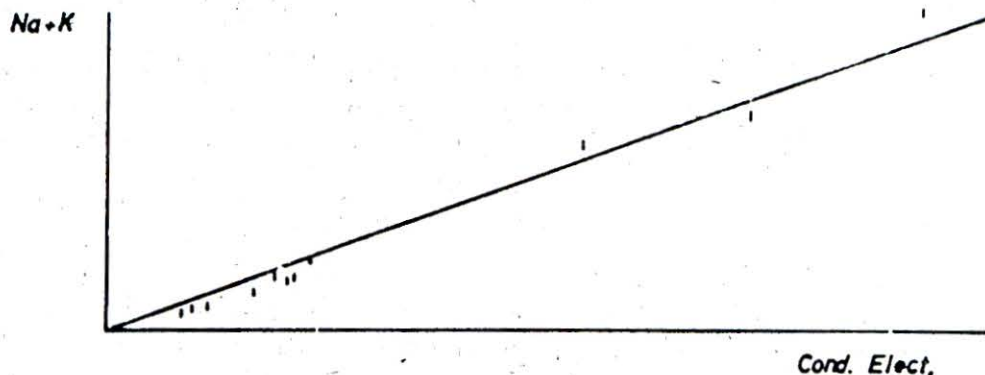


Figura 7. Representación gráfica del diagrama de dispersión y la ecuación de regresión de mejor ajuste correspondiente a $\text{Na} + \text{K}$.

$$\begin{aligned} b_0 &= 0.000000000\text{E}+00 & \pm & 0.000000000\text{E}+00 \\ b_1 &= 1.8298929131\text{E}-03 & \pm & 0.000000000\text{E}+00 \\ S_2 &= 1.3577537835\text{E}+00 & R_2 &= 9.5449771765\text{E}-01 \quad R = 9.7698399048\text{E}-01 \end{aligned}$$

DIAGRAMAS DE STIFF

MUESTRA # 2

FACTOR DE CORRECCION: .3

Na+K	-----	CL
CA	-----	HCO3
Mg	-----	SO4

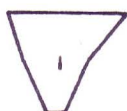


DIAGRAMAS DE STIFF

MUESTRA # 10

FACTOR DE CORRECCION: .3

Na+K	-----	CL
CA	-----	HCO3
Mg	-----	SO4



DIAGRAMAS DE STIFF

MUESTRA # 15

FACTOR DE CORRECCION: .9

Na+K	-----	CL
CL	-----	HCO3
Mg	-----	SO4



Figura 8. Impresión de los resultados gráficos mediante diagramas de Stiff comparativos, de la composición química de las aguas determinada por análisis químico y por el modelo polinómico.

donde $x = CE$, $y = Ci$. Como restricción del modelo $bi = 0$ teniendo en cuenta que cuando $Ci = 0$, $CE = 0$.

Los datos al igual que en los restantes programas pueden introducirse por teclado o fichero. En el segundo caso las ecuaciones pueden calcularse por tanteo o automáticamente.

Por tanteo, el operador de la máquina puede ensayar para cada ion los diferentes polinomios. En la opción automática el programa busca las ecuaciones de mejor ajuste sobre la base de una prueba de Fisher:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Compara la varianza de cada pareja de ecuaciones sucesivas, seleccionando la ecuación correspondiente cuando F no excede el valor permisible F_q ($F \leq F_q$). En este caso se satisface la hipótesis de nulidad.

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 ;$$

lo que quiere decir que las diferencias obtenidas por un polinomio de orden n y otro de orden $n + 1$ no son significativas.

En las figuras 2-7 se muestran las impresiones del programa, donde puede apreciarse que los datos correspondientes a HCO_3^- y Ca^{2+} se ajustan mejor a ecuaciones de segundo grado mientras que los restantes iones tienen un mejor ajuste con ecuaciones de primer grado. Al pie de cada gráfico se presentan los valores de los coeficientes de la ecuación polinómica, la varianza, así como R^2 , y R (coeficiente de correlación) correspondiente a cada ion. Mediante una opción del programa esta información puede obtenerse independientemente de la gráfica como se muestra en la tabla 8. Una prueba

de significación nos indica que, salvo en el primer caso, los valores de R son altamente significativos.

Programa MODELO POLINOMICO:

Permite determinar las concentraciones iónicas y el total de sólidos solubles mediante mediciones de conductividad eléctrica y el juego de ecuaciones previamente calculado por el programa anterior. (Tabla 9).

En la tabla 10 se presentan los resultados correspondientes a las muestras 2 y 15 mientras que en el resto sólo se indica el índice de similitud entre los valores reales y los teóricos. Finalmente, si se desea, se representa mediante diagramas de Stiff la composición química de cada pareja que se selecciona, hallados por análisis químico y mediante modelo (ver figura 8). Obsérvese que en general existe gran semejanza entre cada pareja mostrada en el ejemplo.

CONCLUSIONES:

En el ejemplo presentado, donde existe un complejo proceso de mezcla entre el acuífero cársico confinado de la llanura meridional de Pinar del Río y el agua del mar se encuentran, aplicando el sistema SAMA, modelos de regresión de tipo polinómicos entre las concentraciones iónicas y la conductividad eléctrica, los cuales permiten el control automatizado de los macrocomponentes del agua en esa región mediante simples mediciones de conductividad eléctrica. Las ecuaciones de mejor ajuste fueron de segundo grado para HCO_3^- y Ca^{2+} y de primer grado para el resto de los iones. Estas ecuaciones tienen valor local para aguas de un rango de conductividad eléctrica entre 700 y 9 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para otros sitios o áreas es necesario encontrar las ecuaciones correspondientes.

Se demostró que el sistema SAMA puede aplicarse para estudiar las propiedades químico-físicas de un agua natural, estudiar su evolución química a lo largo de un perfil o eje de un pozo y encontrar ecuaciones que relacionen las concentraciones de los principales componentes con la conductividad eléctrica. A partir del conocimiento de dichas ecuaciones, permite controlar la concentración de dichas magnitudes mediante simples mediciones de conductividad eléctrica.

BIBLIOGRAFIA:

- 1.— Arellano, D. M.: "A study of karstic groundwater circulation using natural isotopes case history: Pinar del Río Province, Cuba. Tesis de Candidatura". Charles University. Praga 1986, 191 pág.
- 2.— Druzhigen, N. I., A. I. Shishkin: "Statistical models for predicting the quality of water." *Gidrotekh Melior*, 1987 Vol. 1. 64-67.
- 3.— Dudey, R. R.: "General Technical Department Reports TDR No 092721. Reliability of water analysis." Sept. 27, 1972, 18 pág.
- 4.— Fagundo, J. R.: "Caracterización de acuíferos mediante relaciones entre contenidos iónicos y parámetros químico-físicos." *Revista Ciencias Químicas*. Vol. 16, No 2, 231-326, 1985.
- 5.— ———: "Empirical relation between chemical composition and electric conductivity in natural water, use for quality control. II International School of Topical Problems on Karst and Speleology. Bulgaria, 1987.
- 6.— Fagundo, J. R., E. Alvarez, I. Vinardell, E. Reguera, M. E. Cardoso: "Modelos químico-físicos y matemáticos para el control automatizado de la calidad del agua." X Seminario Científico CENIC. Libro de resúmenes Pág. 123, 1988.
- 7.— Fagundo, J. R., J. Gutiérrez, D. M. Arellano: "Interpretación de resultados hidroquímicos utilizando computadoras." Instituto de Hidroeconomía. Publicación interna, abr. 1987, 21 pág.
- 8.— Fagundo, J. R., O. Beato, M. E. Cardoso: "Determinación de macrocomponentes y otros indicadores de calidad en fuentes de abasto mediante mediciones de conductividad pH y temperatura." II Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. C. Habana 18-19 dic. 1986. Libro de resúmenes, pág. 128.
- 9.— Fagundo, J. R., J. M. Pajón: "Experiencias en cuencas experimentales con vistas al control automatizado de la calidad del Agua." IV Jornada Mundial del Medio Ambiente. Cienfuegos 4-5 jun. 1986. Libro de resúmenes pág. 51.
- 10.— ———: "Contribución al estudio de las relaciones lineales entre contenidos iónicos y parámetros químico-físicos. Efecto de la litología." *Ingeniería Hidráulica*. Vol. VI No 1, 12-29, 1987.
- 11.— Fagundo, J. R., J. Valdés, M. E. Cardoso, A. de la Cruz: "Algoritmo para el cálculo de parámetros e índices químico-físicos y geoquímicos en aguas naturales altamente mineralizadas." *Revista Ciencias Químicas*, Vol. 17 No 1-2, 72-76, 1986.
- 12.— Garrels, R. M., Ch. Christ.: "Solutions, Minerals and Equilibria." Haper and Row New York 1965, 450 pag.
- 13.— Garrels, R. M. y J. Thompson *Am. J. Sci.* 260, 1962.
- 14.— Harris, J., J. C. Laftis, R. Montgomery: "Statistical methods for characterizing ground-water quality." *Ground Water* Vol. 25, No 2 185-193 1987.
- 15.— Markowicz, M., M. Pulina: "Ilosciowa polmikroanaliza chemiczna wod w obszarach krasu wegianowodo." Katowice 19 pág., 1970.
- 16.— Reguera, E., E. Díaz, A. Alvarez: "Empleo de la información "a priori" en el procesamiento numérico de datos experimentales". X Seminario Científico CENIC. Libro de resúmenes, pag. 133. 1988.
- 17.— Stiff, H. A. Jr. "The interpretation of chemical water analysis by mean of pattern." *Jour. Petroleum Technology*. Vol. 3, No 10 15-17 1951.