

ESTUDIOS GEOLOGICOS

Estudios Geol. 46 (5-6) 357-479, 1990
ISSN: 0367-0449

separata



Vol. 46 (5-6), 1990

MUSEO NACIONAL DE CIENCIAS NATURALES

C.S.I.C.

MADRID (España)

SISTEMA AUTOMATIZADO DE TRATAMIENTO DE DATOS HIDROQUIMICOS PARA EL CHEQUEO DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS

E. Alvarez*, I. Vinardell*, J. R. Fagundo*, J. Vega* y E. Reguera*

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es ilustrar el uso del sistema de programas «SAMA» (Sistema Automatizado para el Monitoreo de las Aguas) para la ayuda en el control de la composición química de las aguas. El mismo se basa en la determinación de ecuaciones de dependencia matemática entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica. Ha sido implementado en lenguaje Turbo Pascal para microcomputadoras IBM compatibles. El ejemplo de aplicación que se presenta corresponde a aguas de un acuífero kárstico litoral afectado por la intrusión marina las cuales se usan en el regadío de cítricos.

Palabras clave: Control químico aguas, programa SAMA, Turbo Pascal.

ABSTRACT

The objective of this work is to illustrate the use of the SAMA automatic system (Water Monitoring Automatic System) to aid the water chemical composition control. This system is based in the determination of mathematical relationships between ionic concentration and electric conductivity. The system was developed in Turbo Pascal for IBM compatible microcomputer. The example of application that is presented in this paper correspond with waters from coastal karstic aquifer affected by marine intrusion. This waters are used for citric irrigation.

Key words: Water chemical control, SAMA program, Turbo Pascal.

Introducción

En los últimos años se han desarrollado una serie de métodos analíticos y equipos electrónicos novedosos con vistas al pesquaje 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 disuelto, potencial de oxidación-reducción, temperatura, pH, conductividad eléctrica, así como potenciómetros provistos de electrodos selectivos para la me-

dición de algunos iones tales como NO_3^- , Cl^- , Na^+ , CN^- , etc. Algunos equipos para la detección de plaguicidas y otros contaminantes orgánicos también han sido desarrollados. Mas 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.

* Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Calle 25, esquina 158, Cubanacan. Municipio Playa, Ciudad Habana, Cuba.

Con la problemática del chequeo y el control de calidad de las aguas se asocia también la elaboración y explotación de software específico 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, Laftis y Montgomery, 1987; Druzhigen y Shishkin, 1987).

En este trabajo se presenta un ejemplo de aplicación del sistema SAMA en el control de la calidad del agua del plan citrícola «Victoria de Girón», Bolondrón, Matanzas, Cuba. La teoría en que se basan los algoritmos correspondientes han sido presentados previamente en revistas especializadas (Fagundo, Valdés, Cardoso y De la Cruz, 1987; Fagundo, Pajón, 1987; Fagundo, 1985) y en eventos científicos (Fagundo y Pajón, 1986; Fagundo, Beato y Cardoso, 1986; Fagundo, 1987; Fagundo, Alvarez, Vinarde, Reguera, Cardoso, 1988).

El sistema SAMA calcula, a partir de conocer los valores de temperatura, pH, conductividad eléctrica a una temperatura constante (CE 25°C) y la concentración de aniones y cationes en el agua, en un punto a lo largo del eje de un pozo, de un perfil o durante una batometría: a) 27 relaciones iónicas mediante las cuales se pueden caracterizar las aguas y estudiar sus propiedades geoquímicas; b) el tipo de agua; c) el grado de saturación respecto a los minerales calcita, dolomita y yeso; d) el contenido de CO₂ disuelto; e) la conductividad eléctrica teórica con vistas a corroborar la precisión de los análisis o completar la información hidroquímica; f) porcentaje de iones complejos. Una vez seleccionados los datos hidroquímicos confiables y adecuados se procede a buscar modelos de ajuste lineal y polinómico para determinar las relaciones empíricas, en un sitio o área de interés, entre conductividad eléctrica y concentración, mineralización, entre otros parámetros, creando ficheros con las ecuaciones ajustadas. Se pueden dibujar diagramas de Stiff para la clasificación de las aguas. Su mayor aplicación ha sido en: a) caracterización de aguas kársticas; b) determinación de intrusión salina; c) clasificación de las aguas en función de su uso; d) automatización del pesquise.

Materiales y métodos

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

Los datos procesados corresponden a un muestreo realizado de manera sistemática en pozos de regadío del plan citrícola «Victoria de Girón», Bolondrón, Matanzas (Fagundo y Moreira, 1988). Se escogieron aguas a lo largo de un perfil Norte-Sur con un rango

de conductividad eléctrica entre 800 y 1.445 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los mismos reflejan las fluctuaciones estacionales correspondientes a un año hidrológico. Dichos pozos pertenecen a una red diseñada para el control de la salinidad por la Empresa de Hidroeconomía de la provincia de Matanzas.

En la región existe un acuífero kárstico litoral con descarga libre al mar, el cual se encuentra afectado por la intrusión marina. En los períodos 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 períodos de lluvia, esta situación se compensa por la recarga del acuífero.

Descripción del sistema

SAMA ofrece las siguientes opciones:

1. Parámetros e índices geoquímicos (Programa AGMAR).
2. Relaciones lineales concentración iónica-conductividad eléctrica (Programa QUIMIH₂O).
3. Modelo lineal (Programa MODELOL).
4. Relaciones polinómicas concentración iónica-conductividad eléctrica (Programa REGRESION).
5. Modelo polinómico (Programa MODELOP).

Ilustración mediante un ejemplo de la explotación del sistema SAMA

Programa AGMAR

Está basado en el modelo Agua de Mar de Garrels y Thompson (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 Markowicz y Pulina (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 Ducey (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 y Christ, 1965); las relaciones de saturación de la calcita, la dolomita y el yeso, el índice de Tillamann Trombe y la presión de CO₂ en equilibrio; los coeficientes de actividad y el % de acomplejamiento de cada ion. Los datos se pueden introducir por fichero o teclado.

Programa QUIMIH₂O

A partir de datos de concentraciones iónicas (C_i) y conductividad eléctrica (CE) se determinan las relaciones empíricas BC_i 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:

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

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 kárstico (litología) y la intrusión marina, en el rango de conductividades escogidas domina el segundo factor (intrusión marina).

→ *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.

La semejanza entre los valores reales y los calculados por modelación matemática se determina cuantitativamente mediante un índice de similitud definido por:

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

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

si $C_i \text{ Modelo} < C_i \text{ Real}$ o

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

si $C_i \text{ Modelo} > C_i \text{ Real}$

$$\text{y } R2 = \frac{C_i \text{ Real}}{\sum +, - \text{ Real}}$$

donde $\sum +, - \text{ Real}$ es la suma de los aniones o 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 o cationes.

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

Programa REGRESION

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

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

donde $x = CE$, $y = C_i$. Como restricción del modelo, $b_1 = 0$, teniendo en cuenta que cuando $C_i = 0$, $CE = 0$.

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.

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.

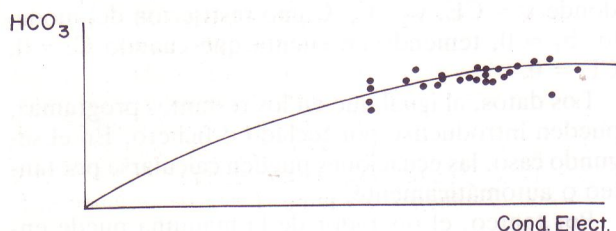
Resultados y discusión

En las figuras 1-4 se presentan gráficamente, a manera de ejemplo, los resultados del ajuste de la concentración de los iones HCO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ con la conductividad eléctrica.

En la figura 5 se muestra la composición de los macrocomponentes de las aguas determinados por análisis químico (izquierda) y modelación matemática (derecha) mediante diagramas de Stiff. Como puede apreciarse se obtiene muy buena similitud entre los datos reales y los obtenidos por la modelación.

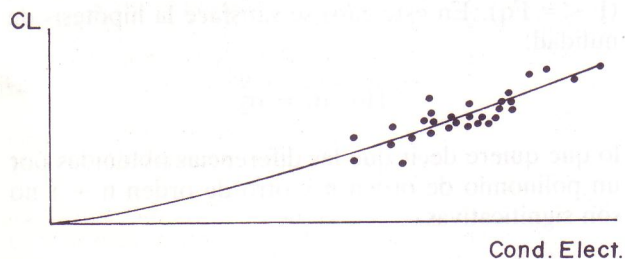
Conclusiones

En el ejemplo presentado, donde existe un complejo proceso de mezcla entre el acuífero kárstico litoral de la llanura meridional de Matanzas (donde se



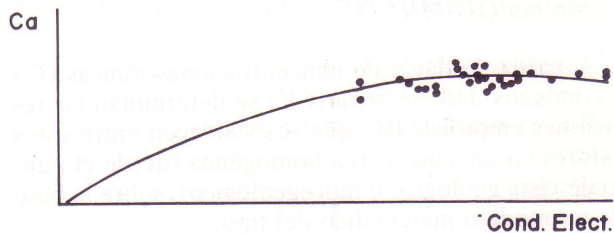
$$\begin{aligned} b_0 &= 0.0000000000\text{E}+00 + - 0.0000000000\text{E}+00 \\ b_1 &= 8.9088472609\text{E}-03 + - 5.2546889514\text{E}-04 \\ b_2 &= -3.1434837164\text{E}-06 + - 4.7331008313\text{E}-07 \\ S_2 &= 9.9512322419\text{E}-02 \\ R &= 5.4799148631\text{E}-01 \quad R = 7.4026447052\text{E}-01 \end{aligned}$$

Fig. 1.—Resultados del ajuste por SAMA de los datos de HCO_3^- Vs Conductividad eléctrica en las aguas de Bolondrón.



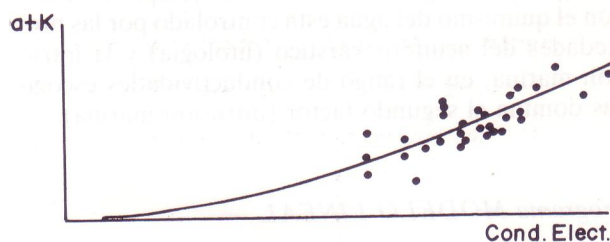
$$\begin{aligned} b_0 &= 0.0000000000\text{E}+00 + - 0.0000000000\text{E}+00 \\ b_1 &= 2.7679801012\text{E}-03 + - 8.5761230772\text{E}-04 \\ b_2 &= 1.3340260461\text{E}-06 + - 7.7248445419\text{E}-07 \\ S_2 &= 2.6507260454\text{E}-06 \end{aligned}$$

Fig. 2.—Resultados del ajuste por SAMA de los datos de Cl^- Vs Conductividad eléctrica en las aguas de Bolondrón.



$$\begin{aligned} b_0 &= 0.0000000000\text{E}+00 + - 0.0000000000\text{E}+00 \\ b_1 &= 7.5297832450\text{E}-03 + - 4.5455462723\text{E}-04 \\ b_2 &= -3.2561590175\text{E}-06 + - 4.0943486930\text{E}-07 \\ S_2 &= 7.4465481420\text{E}-02 \\ R_2 &= 9.3057745388\text{E}-03 \quad R = 9.6466442553\text{E}-02 \end{aligned}$$

Fig. 3.—Resultados del ajuste por SAMA de los datos de Ca^{2+} Vs Conductividad eléctrica en las aguas de Bolondrón.



$$\begin{aligned} b_0 &= 0.0000000000\text{E}+00 + - 0.0000000000\text{E}+00 \\ b_1 &= 1.1920604372\text{E}-03 + - 1.0981754940\text{E}-03 \\ b_2 &= 2.2861011821\text{E}-06 + - 9.8916898633\text{E}-07 \\ S_2 &= 4.3463663689\text{E}-01 \\ R &= 6.6133657529\text{E}-01 \quad R = 8.1322602964\text{E}-01 \end{aligned}$$

Fig. 4.—Resultados del ajuste por SAMA de los datos de $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ Vs Conductividad eléctrica en las aguas de Bolondrón.

encuentra ubicado el plan citrícola «Victoria de Girón») 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 todos los iones. Estas ecuaciones tienen valor local para aguas de un rango de conductividad eléctrica entre 800 y 1.145 S/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 y encontrar ecuaciones que relacio-

RESULTADOS DEL PROGRAMA MODELO POLINOMIO

Fichero de datos: bolon

Fichero del modelo: bolonmod

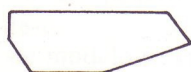
Índice de similitud del fichero = 0.91960

Diagramas de STIFF

Muestra # 14

Factor de corrección

Na+K	CL
Ca	HCO ₃
Mg	SO ₄

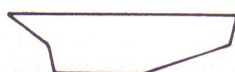
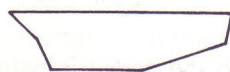


Diagramas de STIFF

Muestra # 19

Factor de corrección: 12

Na+K	CL
Ca	HCO ₃
Mg	SO ₄



Diagramas de STIFF

Muestra # 24

Factor de corrección: 12

Na+K	CL
Ca	HCO ₃
Mg	SO ₄

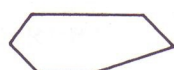


Fig. 5.—Impresión por SAMA de la composición química de las aguas de Bolondrón mediante Diagramas de Stiff, determinada por análisis químico (izquierda) y modelación matemática (derecha).

nen 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.

Referencias

- Arellano, D.M. (1986). *A study of karstic groundwater circulation using natural isotopes, case history: Pinar del Río Province, Cuba*. Tesis de Candidatura. Universidad Carolina. Praga, 191 págs.
- Druzhigen, N.I. y Shishkin, A.I. (1987). Statistical models

for predicting the quality of water. *Gidrotekh Melior.* 1, 64-67.

Dudey, R.R. (1972). General Technical Department Reports. TDR No 092721. Reliability of water analysis. Septiembre 27. 18 págs.

Fagundo, J.R. (1985). Características de acuíferos mediante relaciones entre contenidos iónicos y parámetros químico-físicos. *Rev. Ciencias Químicas.* 16, 321-326.

— (1987). Empirical relation between chemical composition and electric conductivity in natural water, use for quality control. *II Internal School of Topical Problems on Karst and Speleology.* Bulgaria.

Fagundo, J.R.; Alvarez, E.; Vinardell, I.; Reguera, E. y Cardoso, M.E. (1988). Modelos químico-físicos y matemáticos para el control automatizado de la calidad del agua. *X Seminario Científico CENIC.* Libro de resúmenes. 123 págs.

Fagundo, J.R.; Gutiérrez, J. y Arellano, D.M. (1987). Interpretación de resultados hidroquímicos utilizando computadoras. Instituto de Hidroeconomía, Publicación interna, abril, 21 págs.

Fagundo, J.R.; Beato, O. y Cardoso, M.E. (1986). 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 diciembre. Libro de resúmenes, 128 págs.

Fagundo, J.R. y Pajón, J.M. (1986). Experiencias en cuencas experimentales con vistas al control automatizado de la calidad del agua. *IV Jornada Mundial del Medio Ambiente.* Cienfuegos 4-5 junio. Libro de resúmenes, 51 págs.

— (1987). Contribución al estudio de las relaciones lineales entre contenidos iónicos y parámetros químico-físicos. Efecto de la litología. *Ingeniería Hidráulica.* 6, 12-29.

Fagundo, J.R.; Valdés, J.; Cardoso, M.E. y De la Cruz, A. (1986). Algoritmo para el cálculo de parámetros e índices químico-físicos y geoquímicos en aguas naturales altamente mineralizadas. *Rev. Ciencias Químicas.* 17, 72-76.

Fagundo, J.R. y Moreira, W. (1988). Modelo matemático para el control de la composición química de las aguas del plan citrícola «Victoria de Girón», Bolondrón, Matanzas, mediante mediciones de conductividad eléctrica. Informe científico-técnico, C. Habana, 62 págs.

Garrels, R.M. y Christ, Ch. (1965). *Solutions, Minerals and Equilibria.* Haper and Row. New York, 450 págs.

Garrels, R.M. y Thomsom, J. (1962). *Amer. J. Sci.* 260 págs.

Harris, J.; Laftis, J.C. y Montgomery, R. (1987). Statistical methods for characterizing ground-water quality. *Ground Water.* 25, 185-193.

Markowicz, M. y Pulina, M. (1970). Ilosciowa polmikroanaliza chemiczna wod w obszarach krasu wegianowego. Katowice, 19 págs.

Reguera, E.; Díaz, C. y Alvarez, A. (1988). Empleo de la información «a priori» en el procesamiento numérico de datos experimentales. *X Seminario Científico CENIC.* Libro de resúmenes. 133 págs.

Stiff, H.A. (1951). The interpretation of chemical water analysis by mean of pattern. *Petroleum Technology.* 3, 15-17.

Recibido el 9 de marzo de 1990
Aceptado el 30 de diciembre de 1990