

J.R. Fagundo. Procesos geoquímicos y calidad de las aguas. En: "Contribuciones a la hidrogeología y medio ambiente en Cuba". Eds.: J.R. Fagundo Castillo, D. Pérez Franco, A. Alvarez Nodarse, J.M. García e I. Morell, Universidad de Castellón (España), 177- 198, 1996.

PROCESOS GEOQUIMICOS Y CALIDAD DE LAS AGUAS

Juan Reynerio Fagundo Castillo

Centro Nacional de Investigaciones Científicas

RESUMEN

Se analizan los principales procesos hidroggeoquímicos que controlan la calidad de las aguas, se estudia cómo ésta varía como resultado de dichos procesos, mediante experimentos de simulación química en el laboratorio y a través de estudios de campo en cuencas experimentales. Se estudian los patrones hidroggeoquímicos de las aguas y las regularidades matemáticas asociadas a dichos patrones, con vistas a controlar la calidad de las aguas mediante parámetros de fácil medición como temperatura, pH y conductividad eléctrica (CE) y la aplicación de modelos de correlación matemática.

Palabras clave: Hidroggeoquímica, calidad de las aguas, simulación química, patrones hidroggeoquímicos, correlación matemática.

ABSTRACT

The main hydrogeochemical process which determine the water quality are analysed. The changes of this quality are studied by means of laboratory simulation experiments and field investigations at experimental basins. The hydrogeochemical patterns and the mathematical correlations linked to these patterns are studied, with the aim to water quality monitory by means of parameters which are of easy measurements, as temperature, pH and electric conductivity and with the application of mathematical correlation models.

Key words: Hydrogeochemistry, water quality, chemical simulation, hydrogeochemical patterns, mathematical correlation.

CONTENIDO

I-Introducción

II-Desarrollo:

1. Muestreo, análisis químico y control de la calidad de las aguas.
2. Software y métodos de tratamiento de datos.

3. Simulación química en el laboratorio de los procesos de interacción agua-roca.
4. Disolución de calcita y dolomita en condiciones de sistema abierto o cerrado respecto al CO_2 .
5. Disolución incongruente de minerales.
6. Procesos de adsorción e intercambio iónico.
7. Procesos de mezcla de aguas.
8. Procesos de oxidación-reducción.
9. Intemperismo de los silicatos.
10. Estudios mediante experimentos de campo, del proceso de adquisición química de las aguas en terrenos carbonatados.
11. Patrones hidrogeoquímicos y relaciones matemáticas.

III-Conclusiones.

IV-Bibliografía

INTRODUCCIÓN

Los conocimientos geoquímicos brindan al hidrólogo una valiosa información acerca de la calidad de las aguas para los diferentes usos, aspecto este regulado a través de normas.

En el caso de las aguas subterráneas, los fundamentos de la Geoquímica son utilizados además, para obtener información en relación al tiempo de residencia del agua en el acuífero, las características de sus flujos, su estructura interna y su grado de contaminación.

La Geoquímica se ocupa tanto de los problemas relacionados con los métodos de muestreo, monitoreo y análisis químico-físico, como de las regularidades de la distribución de los elementos, del proceso de adquisición de la composición química de las aguas; así como de la ulterior evolución y deterioro de su calidad.

El modo en que las aguas adquieren su composición química es un proceso complejo, donde intervienen factores de tipo químico-físico, geológico, geomorfológico, hidrogeológico, climático, microbiológico y ambiental.

Desde el punto de vista hidrogeoquímico, la calidad de las aguas está gobernada por los procesos de evaporación y evapotranspiración, captura selectiva de los iones por la vegetación, la generación de CO_2 mediante los procesos de respiración y descomposición de la materia orgánica, el intemperismo y disolución de los silicatos y minerales evaporíticos (rocas salinas, sulfatos y carbonatos), procesos de adsorción e intercambio iónico, procesos de oxidación-reducción, mezcla de aguas, y la contaminación (Appelo y Postma, 1993).

De todo lo anterior se colige que, para resolver los problemas prácticos que se plantean a los hidrogeólogos en relación a la calidad de las aguas, es necesario que éste tenga en cuenta los complejos procesos de interacciones señaladas, y para ello se precisa de un conocimiento de carácter multidisciplinario que abarque aspectos fundamentales, no sólo de la Hidrogeología, sino también de otras disciplinas relacionadas, tales como la Geoquímica, la Geología, la Geografía, la Matemática, etc.

La primera fase en cualquier estudio de carácter hidrogeológico e hidrogeoquímico, consiste en una revisión de los informes y publicaciones

relacionados con el área de estudio, y una visita de reconocimiento a la misma. En esta etapa también se tomarán muestras que se enviarán a los laboratorios para ser analizadas con fines de orientación. Luego es recomendable seleccionar una o varias zonas concretas o parcelas dentro de la cuenca experimental, e instalar en ellas un sistema de monitoreo y registro de los diferentes parámetros hidrológicos (temperatura del aire, precipitación, caudal, etc.) y de calidad de las aguas (temperatura del agua, pH, CE, etc.). Si es posible, se debe instalar un sistema automatizado de adquisición y almacenamiento de datos. Además se realizarán aforos y se tomarán muestras de aguas con una frecuencia que dependerá de la importancia y necesidad de solución del problema, así como de la disponibilidad de recursos. También se deberán tomar muestras de suelos y sedimentos para estudiar sus propiedades físicas y químicas, se realizarán ensayos con trazadores para definir la circulación de los flujos, y de ser posible, se harán estudios con isótopos para establecer el tiempo de residencia del agua y otras propiedades del acuífero. La instalación de lisímetros en la cuenca experimental, permitirá estudiar con más precisión la zona no saturada del acuífero.

Posteriormente, con las muestras de rocas y sedimentos, se podrán realizar experimentos de simulación en el laboratorio, de los procesos geoquímicos que ocurren en el acuífero.

Finalmente, para la interpretación del voluminoso número de datos de carácter hidrológico e hidroquímico, han de emplearse adecuados métodos estadísticos y de modelación matemática.

El objetivo de este trabajo es discutir brevemente sobre aspectos relacionados con los métodos de muestreo y de análisis químico-físico, y presentar algunos ejemplos de las posibilidades que brindan los métodos de simulación química en el laboratorio y los experimentos de campo, en la interpretación de los procesos de interacción de las aguas con el medio, la calidad que ésta adquiere en ese proceso y los cambios debido a la actividad humana. También se mostrarán ejemplos de la solución de algunos problemas hidrogeológicos mediante la caracterización hidrogeoquímica del acuífero (por ejemplo, el estudio del comportamiento hidrodinámico del karst), y finalmente, a partir de este conocimiento, se mostrar la posibilidad de diseñar un sistema de control de la calidad de las aguas haciendo mediciones simples con equipos electrónicos de campo y el empleo de modelos de correlación matemática entre los indicadores de calidad.

Muestreo, análisis químico y control de la calidad de las aguas

El agua subterránea no posee una composición uniforme, ésta varía con la profundidad de manera que, de acuerdo a los objetivos del trabajo hidrogeológico, el muestreo debe hacerse en condiciones estáticas a través de un perfil de pozos, presas u otro tipo de embalse, o en condiciones dinámicas en pozos de explotación. Como la composición químico-física depende además del ciclo hidrológico y de la actividad del hombre, la frecuencia del muestreo debe establecerse de manera tal, que se reflejen esos efectos sobre la calidad de las aguas.

En las regiones costeras la intrusión marina en el acuífero determina la ocurrencia de tres zonas hidrogeológicas: una superior que refleja las propiedades del material acuífero, otra inferior ocupada por el agua de mar, y una intermedia o de mezcla, donde el agua presenta iones que proceden del agua dulce y del mar, los cuales arriban allí en virtud de los procesos de difusión y de interacción en esas condiciones de mezcla. La calidad del agua en un momento dado en las zonas superior e intermedia,

estarán controladas por el régimen de precipitación, las condiciones de alimentación, las mareas y la explotación. Si se monitorean estas zonas con una sonda de CE, se observará que en la capa superior del pozo este parámetro varía lentamente con la profundidad, en la zona de la interfase entre el agua dulce y el agua de mar, la CE sufre una gran variación estabilizándose, finalmente en la zona del agua marina en que alcanza su máximo valor.

En condiciones estáticas, las muestras deben ser tomadas a diferentes profundidades con un batómetro (hidromuestreador vertical), y luego se enviarán a los laboratorios para su análisis. Además se deberán realizar "in situ", sondeos de conductividad o salinidad y mediciones de temperatura, pH, potencial redox y O_2 disuelto.

En la figura 1 se ilustra mediante diagramas de Stiff, la composición química del agua muestreada a diferentes profundidades, en un pozo ubicado en un acuífero costero.

Fig. 1. Representación de la composición química de un agua estratificada (pozo de observación, en el plan citrícola Victoria de Girón, Bolondrón, Matanzas) mediante diagramas de Stiff.

En general, se observan variaciones de la calidad de las aguas con la profundidad. Así por ejemplo, el O_2 disuelto y el contenido y tipo de hierro varían en el perfil de profundidad de un pozo. A mayor profundidad las aguas poseen un contenido de Fe^{2+} mayor que en la superficie, debido a que en ésta última se producirá la oxidación del hierro; el Fe^{3+} más insoluble precipitará y se depositará entre los sedimentos del acuífero y en la camiseta del pozo, lo cual podrá provocar su obstrucción al cabo del tiempo.

Otro efecto interesante relacionado con el cambio de la calidad de las aguas con la profundidad, se produce en la zona no saturada del acuífero. Por efecto de captura iónica, diferentes tipos de cultivos alteran el contenido de Cl^- . Además, en la zona del suelo el NaCl se va concentrando durante los períodos secos como consecuencia de los procesos de evaporación y evapotranspiración, mientras que en los períodos lluviosos o nivosos esta sal es lixiviada, de ahí su variabilidad a lo largo del año.

En condiciones dinámicas se obtiene una calidad de agua, que es representativa del valor medio de la composición del agua extraída a través de la camiseta del pozo. En este caso se tomarán las muestras de cada pozo y se harán las mediciones de campo correspondientes.

En la literatura se detallan los requerimientos que se han establecido en relación a la toma de muestra, su conservación, así como los métodos de análisis químicos que deben hacerse a cada tipo de indicador de calidad de las aguas. También se especifica cuales de ellos es necesario determinar en el campo y cuales pueden determinarse en el laboratorio, indicándose en este último caso, el tiempo requerido para el análisis después de tomada la muestra (Appelo y Postma, 1993).

Una buena precisión y reproducibilidad de las mediciones y determinaciones, tanto en el campo como en el laboratorio constituyen requisitos básicos para lograr una interpretación objetiva de la

información hidrológica e hidroquímica. Es necesario una rigurosa calibración de los equipos de medición y el empleo de adecuados patrones para la determinación de los diferentes indicadores. Es necesario garantizar una calidad óptima de los datos si se pretende obtener de ellos una valiosa información mediante su procesamiento estadístico y el empleo de la modelación matemática. Si la información de partida es deficiente, ningún método de tratamiento de datos, por sofisticado que este sea, puede hacer el milagro de lograr una buena interpretación de los resultados.

Software y métodos de tratamiento de datos

En las parcelas y cuencas experimentales se genera un elevado volumen de datos hidrológicos y de calidad de las aguas, cuyo procesamiento es indispensable para lograr una interpretación de los fenómenos naturales.

Los métodos estadísticos han sido utilizados ampliamente en la Hidrología al igual que en otras ciencias. Su uso ha sido especialmente adecuado en el tratamiento de las grandes bases de datos originadas en los programas de monitoreo de la calidad de las aguas (Ponce, 1980; Machkova et al, 1993). Entre las estimaciones estadísticas más empleadas se destacan los cálculos de los principales estadígrafos indicativos de tendencia central (media, mediana, etc.) y de dispersión (desviación estándar, varianza, coeficiente de desviación), test de hipótesis y de frecuencia de distribución, análisis de regresión y correlación y estudio de series temporales).

Además de los métodos propios de la Estadística Descriptiva, se han empleado en los estudios hidrogeológicos e hidrogeoquímicos, otros métodos geomatemáticos, tales como el análisis de componentes principales, el análisis de "cluster" (enjambres) y otras técnicas de reconocimiento de patrones; así como los métodos de simulación matemáticas. El empleo de todos estos métodos se ha facilitado con el desarrollo de la electrónica, lo que ha permitido la creación de computadoras personales con gran capacidad de memoria, así como el desarrollo de potentes y complejos software para la solución de los diferentes problemas en el ámbito de la Hidrogeología.

Para el estudio de los diferentes tipos de flujos y la estructura interna de los acuíferos kársticos, se han empleado algunos métodos basados en criterios estadísticos. Así por ejemplo Shuster y White (1971) determinaron las diferencias entre los flujos que se mueven en forma difusa de aquellos que se mueven a través de conductos, ya que en los primeros la fluctuación estacional de la dureza (en términos de su coeficiente de variación) es inferior al 5%, mientras en los segundos es superior a este valor. Por otra parte, Bakalowicz (1979) desarrolló un método tipológico para clasificar las aguas de las surgencias kársticas sobre la base de la frecuencia de distribución de la CE. Donde el desarrollo del karst es pequeño, los manantiales presentan, por lo general, una distribución de frecuencia de tipo unimodal, mientras que en aquellos manantiales que drenan un sistema muy karstificado esta distribución es del tipo polimodal, similar a la de los ríos superficiales.

Un software muy útil para la determinación de isocontenidos en las aguas subterráneas es el SURFER, que se basa en un método de interpolación denominado krigeado o "kriging".

Para la representación gráfica y la mapificación de la calidad de las aguas también se han implementado algunos sistemas de cómputo. Entre estos el propuesto por Yelmos (1993) es muy completo, ya que permite la creación de diagramas de ensayo de bombeos, mapa de inventario de puntos de agua, diagramas de Piper-Hill, gráficos logarítmicos de Schoeller, diagramas de Stiff y mapas hidrogeoquímicos.

En Appelo y Postma (1993), se ilustra la resolución de algunos problemas relacionados con las aguas subterráneas mediante la aplicación de varios sistemas computarizados: cálculo de los equilibrios químicos utilizando WATEQ, PHREEQE y PHROQPITZ; cálculo del transporte de masa a partir de las reacciones químicas que ocurren en los acuíferos mediante BALANCE, y la modelación del recorrido del flujo usando NETHPATH.

En Cuba se han implementado una serie de algoritmos y software para el cálculo de índices geoquímicos y parámetros cinéticos; la determinación de las regularidades de diferentes indicadores de calidad; así como el empleo de modelos de correlación matemática para el control de la calidad de las aguas a partir de simples mediciones de campo, tales como temperatura, pH y CE. Estos sistemas son muy interactivos y muestran los resultados mediante tablas, diagramas hidroquímicos, gráficos de correlación de variables y series temporales (SAPHIQ, SAMA, GEOQUIM, BATOMET, SIMUCIN, SACAN, en: Fagundo et al., 1992; Alvarez et al., 1990; 1991; 1993; Alvarez y Fagundo, 1991; 1995; Vinardell et al., 1995).

Simulación química en el laboratorio de los procesos de interacción agua-roca

Los procesos geoquímicos e hidrogeológicos que determinan la calidad del agua en un acuífero, pueden ser simulados en los laboratorios mediante reacciones en batch o en columna. En el primer caso se favorece el contacto íntimo entre un agua que puede poseer un determinado contenido de CO_2 y el material acuífero. En estas condiciones el flujo es nulo y se favorecen ciertas reacciones como las de intercambio iónico y de adsorción de metales al aumentar el tiempo y la superficie de contacto (Morell, 1995). En el segundo caso se pueden simular distintas condiciones de flujo.

Una práctica muy usual para estudiar el movimiento del agua y el transporte de masa en la zona no saturada es el empleo de lisímetros, pero en su aplicación se deben tener en cuenta una serie de cuidados para garantizar la representatividad de los resultados (Morell, 1995).

Mediante el proceso de intemperismo y disolución de las rocas (rocas salinas, sulfatos, carbonatos y silicatos), éstas liberan sus iones al agua a través de reacciones cinéticas de diferentes escalas de tiempo. Algunos minerales constitutivos de las rocas como las halitas y los yesos se disuelven directamente por la acción de las precipitaciones, cambiando la calidad original del agua durante su infiltración. Otros minerales como los carbonatos, requieren del aporte del CO_2 de la atmósfera del suelo por donde drenan las aguas. El tiempo de estos procesos cinéticos es del orden del recorrido de los flujos desde la zona de alimentación hasta la zona de emisión del acuífero. Los minerales silíceos, por otra parte, se disuelven muy lentamente y ejercen un efecto menor en la química del agua.

La composición mineralógica de las rocas (litología) determina en gran parte la composición de macro y microcomponentes del agua. Así por ejemplo las aguas que drenan terrenos carbonatados poseen altos contenidos de Ca^{2+} y Mg^{2+} , cuya relación iónica depende de la proporción de calizas y dolomías presentes. En los acuíferos desarrollados en areniscas, dominan Ca^{2+} , Mg^{2+} o Na^+ en dependencia del tipo de silicato. Los iones predominantes serán Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} o NO_3^- en dependencia de la litología presente, la profundidad del agua y la ocurrencia o no de procesos de contaminación.

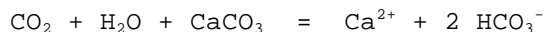
Por lo general las aguas subterráneas varían su composición química absoluta en un cierto intervalo entre los períodos secos (máxima concentración) y los períodos húmedos (mínima concentración), pero tienden a presentar un mismo patrón hidrogeoquímico cuando la litología controla el modo de adquisición de la composición química de las aguas.

Disolución de calcita y dolomita en condiciones de sistema abierto o cerrado respecto al CO_2

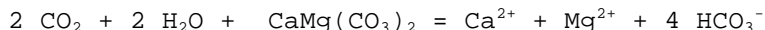
El proceso de disolución de los carbonatos por un agua que posee una cierta presión de CO_2 , ha sido estudiado desde el punto de vista cinético

por diferentes investigadores (Roques y Ek, 1973; Berner y Morse, 1974; Plummer y Wigley, 1978; Sjoberg et al, 1984; Rauch y White, 1977; Walling y Bjerle, 1989; Comton y Unwin, 1990; Dreybrodt y Buhmann, 1991; Fagundo et al., 1992).

Las reacciones químicas que tienen lugar en estos procesos son, fundamentalmente, las siguientes:



Calcita



Dolomita

Si en el proceso de disolución de los minerales existe un suministro continuo de CO_2 que puede considerarse constante, se dice que la reacción tiene lugar en condiciones de sistema abierto y ésta procede hasta la saturación, alcanzándose una mayor o menor concentración final en dependencia de la presión del gas ($p\text{CO}_2$). Si por el contrario, la disolución de los carbonatos se produce en virtud de un suministro inicial de CO_2 , que luego no se repone en el transcurso de la reacción, entonces ésta ocurre en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2 .

El comportamiento cinético del proceso global puede expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$(\text{CO}_2)_t = (\text{CO}_2)_0 \quad (\text{sistema abierto})$$

$$(\text{CO}_2)_t = (\text{CO}_2)_0 e^{-kt} \quad (\text{sistema cerrado})$$

$$(C)_t = C_{eq} + (C)_0 e^{-kt^n} \quad (\text{sistemas abierto y cerrado})$$

donde: t es el tiempo de reacción; el subíndice 0 se refiere al estado inicial, el subíndice eq al estado final o de equilibrio químico, y C representa concentraciones iónicas (HCO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y la CE.

En el laboratorio la condición de sistema abierto se consigue aplicando al reactor un flujo de CO_2 constante con la ayuda de un manómetro. También dejando el reactor abierto en contacto con la $p\text{CO}_2$ de la atmósfera. La condición de sistema cerrado se puede simular suministrando al reactor un contenido determinado de CO_2 en una atmósfera inerte.

En la naturaleza las condiciones de sistema abierto tienden a primar en la zona no saturada del acuífero, especialmente cuando los suelos presentan buen drenaje y una espesa capa vegetal, mientras que los sistemas cerrados son más propios de la zona saturada.

A pesar de que la variación de las concentraciones de los iones involucrados en las reacciones de disolución de los carbonatos así como la CE, se producen según las ecuaciones exponenciales anteriores (figura 2a), si se plotean las concentraciones de los iones HCO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} contra CE, se obtienen líneas rectas que pasan por el origen de coordenadas (figura 2b) y sus pendientes dependen de la composición mineralógica de las rocas (Fagundo, 1990). Este hecho se debe a que se obtienen valores de los coeficientes k y n , en las expresiones cinéticas, que son del mismo orden en todos los casos (para los contenidos iónicos señalados y la CE), lo cual implica que las velocidades de reacción sean similares para cada valor de tiempo.

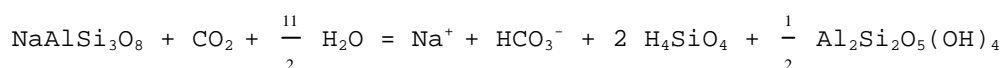
Fig. 2. Variación de la concentración iónica y la conductividad eléctrica durante el tiempo transcurrido en un experimento de simulación química en el laboratorio, del proceso de disolución de una dolomita (a); relación entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica en el experimento de simulación química de la disolución de una dolomita (b).

Estas regularidades matemáticas dependientes de la composición de los minerales utilizados en los experimentos, sirven de base para la determinación de modelos de correlación matemática entre la concentración iónica y la CE en las aguas naturales, los cuales pueden ser utilizados para controlar el contenido de los macroconstituyentes de las aguas a partir de mediciones en el campo con conductímetros portátiles. En la figura 3 se muestran los resultados por análisis químico y mediante modelos de correlación lineal entre las variables hidroquímicas y la CE, determinados durante los experimentos cinéticos de disolución de calcita y dolomita.

Fig. 3. Variación de la composición química del agua en el reactor, durante el tiempo transcurrido en el experimento de simulación química de la disolución de una dolomita, obtenida por análisis químico (izquierda) y modelación (derecha).

Disolución incongruente de minerales

Tanto la disolución de la calcita como la de la dolomita en las condiciones experimentales discutidas anteriormente tienen lugar de manera congruente, donde todos los productos de la reacción son iones. Cuando por el contrario, la disolución de un mineral da lugar a iones y moléculas no solubles, la disolución es incongruente. Este tipo de disolución es común en el proceso de intemperismo de los silicatos, donde la disolución de estos minerales se hace a expensas de la precipitación de un mineral de tipo arcilloso, por ejemplo la caolinita:

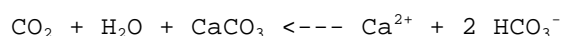
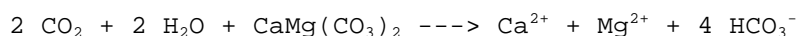


Albita

Caolinita

En el proceso de intemperismo en los terrenos kársticos también se suelen producir disoluciones incongruentes cuando están presentes dos minerales carbonatados, tales como calcita y dolomita (Picknett, 1972; Wigley, 1973a) o la calcita y el yeso (Wigley, 1973b). En estos casos las aguas pueden disolver uno de los minerales y precipitar el otro.

Un agua al moverse por un terreno calcáreo se puede saturar en calcita. Sin embargo, esta agua puede encontrarse insaturada respecto a la dolomita. Si en esas condiciones hace contacto con rocas con alto contenido de dolomita, se produce la disolución de este último mineral con la precipitación del primero.

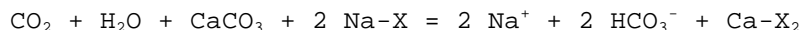


Por efecto de ión común (Ca^{2+} y HCO_3^-), a medida que se produce la disolución de la dolomita, estos iones en exceso tenderán a recombinarse dando lugar a la precipitación del CaCO_3 . Como resultado de este proceso el

agua presentará una composición peculiar (patrón hidrogeoquímico) diferente a la que adquieren las aguas al drenar por separados calizas y dolomías.

Procesos de intercambio iónico

Los suelos y los acuíferos contienen abundantes minerales, tales como las arcillas, que son capaces de producir reacciones de adsorción e intercambio iónico. La simulación en el laboratorio (con fines docentes) de este tipo de proceso, pueden realizarse a partir de la reacción de la de disolución de la calcita con un agua que contiene una cierta $p\text{CO}_2$, en presencia de una resina de intercambio iónico.



En condiciones de sistema cerrado el proceso cinético puede expresarse mediante:

$$(C)_t = C_{eq} \left(1 - e^{-k_A t} \right) \quad (\text{para } \text{HCO}_3^-)$$

$$(C)_t = C_0 \left(e^{-k_t t} \right) \quad (\text{para } \text{CO}_2, \text{Ca}^{2+} \text{ y } \text{Mg}^{2+})$$

En la figura 4 se muestra el resultado de un experimento de disolución de una caliza en condiciones de sistema cerrado y en presencia de una resina de intercambio iónico. Mediante este proceso se alcanza un elevado contenido de NaHCO_3 , ya que a medida que los iones Ca^{2+} son liberados del cristal de calcita, pasan a la interfase líquido-sólido donde son capturados por la resina, lo que impide que se produzca la precipitación del CaCO_3 poco soluble.

Fig. 4. Variación en el tiempo del pH, de las concentraciones iónicas (meq/L) y la conductividad eléctrica (mS/cm), en un experimento de disolución de una caliza en presencia de una resina de intercambio iónico.

Procesos de mezcla de aguas

Mediante mezcla de aguas de diferente naturaleza hidrogeológica, se producen reacciones químicas que pueden dar lugar a la disolución o precipitación de minerales. Estos procesos se producen porque, por lo general, dichas aguas presentan diferencias en sus presiones de CO_2 , los potenciales de oxidación-reducción, el pH, etc., y como resultado de ello se obtiene un agua de calidad diferente a la que se debía esperar de la simple unión de los componentes de la mezcla por separado.

Entre los cambios más significativos que se originan cuando se mezclan aguas diferentes se pueden citar los siguientes: disolución incongruente de minerales por efecto de ion común, precipitación de minerales de hierro (férrico) por formación de una mezcla más oxidada, aumento o disminución de la solubilidad por cambios de pH, aumento de la solubilidad por efecto salino o de fuerza iónica, incremento de la corrosión de las calizas debido al denominado efecto de mezcla de agua (mixingcorrosion).

Entre los procesos de mezcla de aguas más interesantes para los hidrogeólogos, se puede señalar el que se produce en los acuíferos kársticos costeros como consecuencia de la intrusión marina.

El comportamiento de la mezcla entre el agua dulce y el agua de mar en diferentes proporciones y presiones de CO_2 sobre la capacidad de disolución respecto a los minerales carbonatados, ha sido estudiado por Plummer (1975) y Plummer y colaboradores (1975). Ellos demostraron que a medida que aumenta la salinización de las aguas se incrementa el grado de insaturación, especialmente a altas $p\text{CO}_2$.

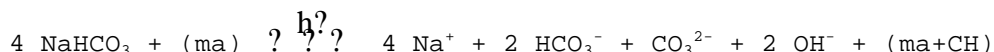
Estos trabajos de simulación química sirven de base para explicar el intenso desarrollo de cavidades, observado por algunos investigadores en acuíferos calcáreos litorales (Cotecchia et al, 1975; Plummer, 1976; Wigley et al, 1976), y llaman a la reflexión sobre la importancia de evitar el vertimiento de residuales orgánicos biodegradables (con elevado contenido de CO_2) en áreas kársticas cercanas al mar (Fagundo et al, 1993).

Procesos de oxidación-reducción

Entre los procesos de oxidación-reducción que alteran la composición química de las aguas subterráneas podemos señalar los siguientes: oxidación de los metales Fe^{2+} y Mn^{2+} , con precipitación de los hidróxidos correspondiente (por mezcla con un agua más oxigenada), oxidación de las piritas que elevan el contenido de SO_4^{2-} , reducción de sulfatos con producción de malos olores (H_2S); nitrificación del nitrógeno orgánico en las aguas (producción de NO_2^- y NO_3^-). Algunos de estos procesos, son catalizados por los microorganismos y la simulación química de los mismos, requiere la inoculación de sepas, la acción de la luz, un medio de cultivo adecuado y un determinado pH.

Para ilustrar este tipo de proceso, se puede tomar en consideración la producción de *Arthrospira* sp (similar a la *Spirulina*), una cianobacteria o microalga verdeazul (ma), que por acción de la luz y un medio altamente

concentrado en NaHCO_3 , incrementa su masa algal en forma considerable. La reacción básica puede representarse por:



donde $\text{ma} + \text{CH}$ representa el incremento de la cadena carbonada de la *Arthrospira* o *Spirulina*.

Es necesario controlar la composición química del medio de cultivo para lograr una óptima producción de la microalga. En el proceso metabólico se consume bicarbonato, parte del cual se oxida a carbonato, se reduce el contenido de carbono total y se eleva el pH (figura 5). Para mantener el pH en su valor óptimo es recomendable añadir CO_2 regularmente.

Fig. 5. Variación del pH, carbonatos y bicarbonatos en el medio de cultivo de *Arthrospira* sp.

Recientemente se ha propuesto un método para controlar la calidad de las aguas de este medio, mediante mediciones de temperatura, pH y CE. Todos los componentes del medio relacionan significativamente con la CE, excepto HCO_3^- , el cual puede ser estimado mediante la expresión:

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] 10^{\text{pK}_1 - \text{pH} - \frac{a}{(\text{CE})^n}}$$

Intemperismo de los silicatos

Muchos investigadores han desarrollado estudios cinéticos de disolución de silicatos, tales como feldespatos, anfíboles y piroxenos utilizando reactores en batch (Wollast, 1967). Se ha demostrado que en determinadas condiciones experimentales, la velocidad de reacción (en términos de la variación de la sílice liberada) presenta un comportamiento lineal en el tiempo, indicativo de un mecanismo mediante el cual las reacciones químicas están controladas por fenómenos superficiales y no por el transporte de los productos de la reacción.

Como ha demostrado Lasaga (1984), el tiempo de vida media de un cristal de 1 mm, a 25 °C y pH = 5, varía desde 112 años para la anorthita hasta 34 000 000 años para el cuarzo, lo cual da una idea de las grandes diferencias que existen en los procesos de intemperismo de los silicatos. Entre los parámetros que juegan un papel notable en estos procesos se encuentran el pH y la temperatura. Por lo general la solubilidad de un mineral silíceo se va incrementando hasta un valor de pH, a partir del cual la solubilidad se hace menor. A altas temperaturas se favorece la disolución de los minerales silíceos, de ahí el elevado contenido de SiO_2 encontrado en las aguas termales procedentes del drenaje profundo.

Estudios mediante experimentos de campo, del proceso de adquisición química de las aguas en terrenos carbonatados

En la región del Pan de Guajaibón en la cuenca del río San Marcos, Sierra del Rosario, provincia de Pinar del Río, se realizaron investigaciones hidrológicas de manera sistemática durante el período 1984-1989, con el objetivo de estudiar la dinámica de los procesos kársticos tropicales y determinar la intensidad de denudación química en este tipo de acuífero (Fagundo et al, 1986; Rodríguez et al, 1989; Pulina y Fagundo, 1992).

Como parte de estos estudios, se llevó a cabo una detallada caracterización hidroquímica de las principales emergencias y otros sitios representativos de los diferentes tipos de flujo que ocurren en la cuenca. A partir de las respuestas hidrogeoquímicas de las emergencias durante las crecidas, fue posible discernir acerca de la estructura interna de los macizos (Fagundo y Rodríguez, 1995), y comparar estos resultados con los correspondientes a emergencias kársticas de la meseta del Guaso en la provincia de Guantánamo.

Otro resultado interesante que se obtuvo, fue el establecimiento de modelos de correlación lineal (Guerón et al., 1993) entre la composición iónica y la CE. En total se encontraron 6 juegos de modelos matemáticos, correspondientes a los 6 tipos de aguas o patrones hidrogeoquímicos encontrados en la cuenca y en sitios aledaños de la Sierra del Rosario (Fagundo et al., 1993). Mediante estas ecuaciones matemáticas se puede controlar la composición química de las aguas haciendo mediciones "in situ" de CE.

Este comportamiento se debe a que en esta región, por lo general, la litología es el factor determinante en el modo de adquisición de la composición química de las aguas, y en el caso de las calizas en particular, este proceso es algo similar al que tiene lugar en un reactor de laboratorio, durante los experimentos de simulación química. En el proceso de adquisición de la composición química de un agua subterránea hay que tomar en cuenta las propiedades físicas del acuífero, ya que las mismas controlan los fenómenos de adsorción e intercambio iónico, así como las velocidades y características de los flujos.

A pesar de la mayor complejidad de este proceso en el acuífero en relación al que tiene lugar en un reactor de laboratorio, las relaciones entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica teórica $(CE)_t$ siguen un comportamiento similar entre sí, debido a que esta última magnitud está determinada, aproximadamente, por la suma de los productos de la concentración de cada ion (C_i) por la conductividad específica de los mismos (S_i) , considerándose además, un factor exponencial empírico f , que depende de la concentración (que determina la proporción de iones libre que aportan al valor de la CE) y el tipo de agua:

$$C.E_t = f \sum_{i=1}^n (C_i S_i)$$

De la expresión anterior se desprende que la CE variará en forma similar a como varían los iones mayoritarios, por ejemplo HCO_3^- y Ca^{2+} en un acuífero cársico. Los restantes iones no involucrados en el proceso cinético de interacción agua-roca, variarán en dependencia de las condiciones hidroclimáticas e hidrogeológicas. Así el Cl^- y Na^+ serán más abundantes en los períodos secos que en los húmedos debido a los procesos de evapotranspiración y reconcentración y de lixiviación y dilución respectivamente. El ion SO_4^{2-} , que se origina en los procesos de oxidación-reducción de las piritas o la materia orgánica también tiende a concentrarse en los períodos secos. Como resultado del efecto salino o de fuerza iónica, la concentración de los iones no comunes en los procesos de interacción agua-roca alcanzan una mayor concentración (Fagundo, 1996).

Como resultado global de todos estos procesos, las relaciones recíprocas entre las concentraciones iónicas y la CE, presentan por lo general, regularidades semejantes lo que explica el buen ajuste de estos datos entre

sí a partir de modelos de correlación lineal. En la figura 6 se muestra la correlación existente entre el contenido iónico y la CE, en las aguas que drenan los carbonatos de la Formación Guajaibón (arroyos, aguas de cueva, surgencias, resurgencias y manantiales).

Fig.6. Relación entre el contenido iónico y la conductividad eléctrica en las aguas que se mueven por calizas de la Formación Guajaibón (cuenca del río San Marcos).

Patrones hidrogeoquímicos y relaciones matemáticas

A pesar de que las aguas naturales adquieren su composición mediante un proceso complejo donde intervienen diferentes factores, como se ha señalado anteriormente, muchos de estos se hacen constantes y en esas condiciones, la composición absoluta del agua varía dentro de un cierto intervalo como consecuencia del régimen de precipitación y las condiciones de alimentación del acuífero. En los períodos lluviosos el agua que drena los terrenos carbonatados tiende a encontrarse insaturada respecto a los minerales calcita y dolomita, mientras que en los períodos secos, tiende a la sobresaturación respecto a esos minerales. La mineralización es menor durante los períodos húmedos y mayor en los secos. Sin embargo, la composición química relativa o patrón hidrogeoquímico varía poco, tal como se aprecia en la figura 7, donde se presenta en el mismo gráfico las precipitaciones, los caudales; así como los valores de CE y la composición química (expresada mediante diagramas de Stiff).

Fig. 7. Variación de los caudales, la conductividad eléctrica y la composición química de las aguas de la resurgencia Canilla (cuenca del río San Marcos) durante una crecida.

Como puede apreciarse en la figura 7, estas aguas poseen un solo patrón hidrogeoquímico (aguas del tipo $\text{HCO}_3\text{-Ca}$) durante el período estudiado. Ese mismo patrón se obtuvo durante todo el año hidrológico y a lo largo del quinquenio que duró el proyecto de investigación (Fagundo et al., 1993).

En la figura 8 se muestra el comportamiento de la CE en un pozo de abasto a la población en la provincia de Pinar del Río durante el período 1974-1984. En ese intervalo la CE varió entre 360 y 526 $\mu\text{S/cm}$ y su composición química relativa (patrón hidrogeoquímico) a penas varía.

Fig.8. Variación temporal de la conductividad eléctrica y patrón hidrogeoquímico correspondiente, en las aguas de un pozo de abasto a la población en la provincia de Pinar del Río.

En general, se puede establecer que cuando la litología es el factor dominante en el proceso de adquisición de la composición química de las aguas, las mismas se caracterizan por exhibir un sólo patrón hidrogeoquímico, y los datos hidroquímicos correspondientes (macroconstituyentes) ajustan de manera significativa con la CE, mediante un modelo de correlación de tipo lineal (con intercepto cero), siendo las pendientes de dichas líneas dependientes de la litología local (Fagundo, 1990; 1996).

Sin embargo, cuando más de un factor es determinante en el modo de adquisición de la composición química de las aguas, como ocurre en los procesos de mezcla, las aguas reflejan en su composición varios patrones hidrogeoquímicos. Si se procesan todos los datos juntos, por lo general se obtiene buen ajuste entre los datos hidroquímicos y la CE, mediante ecuaciones de segundo grado que pasan por el origen de coordenadas (Fagundo et al, 1993) y mediante ecuaciones lineales con intercepto diferente de cero, especialmente, cuando las variaciones entre las diferentes facies hidroquímicas (patrones hidrogeoquímicos) no son muy grandes. Por el contrario, en aguas que varían mucho sus patrones, como es el caso de las muestreadas a diferentes profundidades en pozos de observación en los acuíferos kársticos litorales, sólo es posible un buen ajuste de dichos datos, si previamente los mismos son separados mediante un sistema de reconocimiento de patrones. En este caso se puede encontrar un buen ajuste para cada patrón mediante ecuaciones lineales con intercepto cero. Si se programan los intervalos de CE en que el pozo o el sitio de muestreo refleja los diferentes patrones, entonces es posible controlar la calidad de las aguas a partir de las mediciones de CE a través de una sonda de conductividad y el empleo de los modelos de correlación matemática determinados para cada tipo de patrón (Fagundo y Rodríguez, 1992; Fagundo et al, 1993).

En la figura 9 se muestra el comportamiento de la CE en las aguas de un pozo destinado al riego agrícola, ubicado en una zona costera de la provincia de Pinar del Río, donde se aprecia una variación desde 549 a 1112 $\mu\text{S/cm}$ en el intervalo comprendido entre 1978 y 1988, fecha a partir de la cual se tomaron medidas para detener la tendencia ascendente en la salinización del acuífero. En la misma figura se muestran los patrones hidrogeoquímicos que reflejan el cambio de la calidad de las aguas en el período estudiado.

Fig.9. Variación temporal de la conductividad eléctrica y patrón hidrogeoquímico correspondiente, en las aguas de un pozo utilizado para el regadío en la provincia de Pinar del Río.

CONCLUSIONES

Los principios de la Geoquímica constituyen una valiosa herramienta, que permite al hidrogeólogo hacer una correcta interpretación de cómo las aguas adquieren su composición química inicial, y cómo ésta puede cambiar por evolución natural o por la acción de la actividad humana. Mediante experimentos de simulación química en el laboratorio e investigaciones de campo, se puede modelar y validar la ocurrencia de estos procesos. Los mismos han brindado, además, las bases científicas para el diseño de un sistema de control de calidad de las aguas, basado en la determinación "in situ" de parámetros de fácil medición, tales como temperatura, pH y conductividad eléctrica. Esta última correlaciona de manera significativa con los datos químicos correspondientes a muestreos en sitios de observación sistemática.

Cuando la litología es el factor determinante en el modo en que las aguas adquieren su composición química, se obtienen modelos de correlación lineal que pasan por el origen de coordenadas. Si más de un factor controla este proceso, tal como ocurre cuando dos aguas de diferente naturaleza se mezclan (por ejemplo, en los acuíferos costeros debido a la intrusión marina), los datos hidroquímicos ajustan mejor a ecuaciones polinómicas de segundo grado con intercepto cero o a un modelo lineal con intercepto diferente de cero, siempre que el número de patrones hidrogeoquímicos existentes sea pequeño. Si las aguas presentan una gran variación en su composición y por tanto, ésta se puede expresar mediante una gran cantidad de patrones, en este caso no se logra un buen ajuste entre la concentración iónica y la conductividad, a menos que previamente se separen los datos mediante un sistema de reconocimiento de patrones. Se obtienen así buenos ajustes para cada patrón, mediante el modelo de la línea recta que pasa por el origen de coordenadas.

BIBLIOGRAFÍA

- ALVAREZ E. y J.R FAGUNDO (1991). SAPHIQ, un sistema para el procesamiento automatizado de datos hidroquímicos. Revista CNIC Ciencias Químicas, 22 (1): 59-65.
- ALVAREZ E. y J.R FAGUNDO (1995). SIMUCIN: Sistema para el estudio cinético y la modelación de las reacciones de disolución de minerales. En: El Karst y los Acuíferos Kársticos, Ejemplo y métodos de estudio. Ed. A. Pulido Bosch, J.R. Fagundo y J.E. Rodríguez, Univ. Granada, 209-213.
- ALVAREZ E., I. VINARDELL, J.R. FAGUNDO, J. VEGA y E. REGUERA (1990). Sistema automatizado de tratamiento de datos hidroquímicos para el chequeo de la calidad de las aguas. Estudios Geológicos, Madrid, 46 (5-6): 409-414.
- ALVAREZ E., I. VINARDELL, J.R. FAGUNDO, y J. RODRÍGUEZ (1993). Sistemas automatizados para el procesamiento de datos hidroquímicos: SAPHIQ, GEOQUIM, SAMA, BATOMET. Libro de Comunicaciones. I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 189-194.
- APPELO C.A.J. and D. POSTMA. (1993). Geochemistry, Groundwater and Pollution. A.A. Balkema Publish. Rotterdam, Brookfield, 536 pp.
- BAKALOWICZ M. (1979). Contribution de la Geochimie des eaux a la connaissance de l'aquifere karstique et de la karstification, These D. Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, 269 pp.
- BERNER R.A. and J.W. MORSE (1974): Dissolution kinetics of calcium carbonate. Am. J. Sci. 274: 108-131.
- COMTON R.G. and P.R. UNWIN (1990). The dissolution of calcite in aqueous solution at pH < 4; kinetics and mechanism. Phil. Trans. R. Soc. London A, 330: 1-45.
- COTECCHIA V., G.S. TAZIOLI et P. TITOZZI. (1975): Geochimica delle acque della Penisola Salentina in relazione al rapporto tra le acque di falda, le acque marine sotterranee e il mare, Geol. Appl. e Idrogeol., 10: 1-9.
- DREYBRODT, W. and D. BUHMANN (1992). A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. Chemical Geology, 90: 107-122.

- FAGUNDO J.R. (1990): Evolución química y relaciones empíricas en aguas naturales. Efecto de los factores geológicos, hidrogeológicos y ambientales, Hidrogeología (Granada), 5: 33-46.
- FAGUNDO J.R.(1996). Química del Agua Kárstica. En Hidroquímica del Karst. Ed. Grupo de Investigación Recursos Hídricos y Geología Ambiental, 11-119, Granada.
- FAGUNDO J.R., E. ALVAREZ, G. BENÍTEZ, V. FERRERA y J. VEGA (1992): Simulación química y matemática de la disolución de rocas carbonatadas por las aguas naturales. Proc. del XXIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, La Habana 1992, 152-157.
- FAGUNDO J.R., E. ALVAREZ, I. VINARDELL, y J. VEGA (1992): Control automatizado de la calidad de las aguas. Proc. del XXIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, La Habana 1992, 98-103.
- FAGUNDO J.R. and J.E. RODRÍGUEZ (1992): Hydrogeochemical pattern and mathematical correlations in karst at the examples of Cuba. Proc. of the Int. Conference on Environmental Changes in Karst Areas. Univ. Padova (Italy) 1991; Quaderni del Dipartimento di Geografia (13): 361-369; (1992): Newsletters 1992, IGCP-299, Guillin (China): 41-45.
- FAGUNDO J.R., D.M. ARELLANO, G. BENÍTEZ, A. SURÍ, C. AVILÉ, V. FERRERA y M. TORRES (1993): Cambios hidrogeoquímicos por sobreexplotación de acuíferos cársicos. Libro de Comunicaciones. I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 141-148.
- FAGUNDO, J.R., J.E. RODRÍGUEZ, J.M. PAJÓN, E. FRANCO, G. BENÍTEZ, A.C. RODRÍGUEZ, J. GUERÓN e I. ABELLÓ. (1993). Caracterización hidroquímica de las aguas del Pan de Guajaibón y otras área cársicas cercanas en la Sierra del Rosario. Libro de Comunicaciones. I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 43-54.
- FAGUNDO J.R., J.E. RODRÍGUEZ, G. BENÍTEZ, W. MORERA, C. FERNÁNDEZ y J. VEGA (1993): Caracterización hidroquímica y control de la calidad de las aguas del carso de la cuenca Zapata. Libro de Comunicaciones. I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 73-82.
- FAGUNDO J.R., J.J. VALDÉS, J.E. RODRÍGUEZ, J.M. PAJÓN, A. DE LA CRUZ, A. GARCÍA y M. PULINA (1986): Estudio preliminar sobre el proceso de denudación cársica en el polígono cubano-polaco del Pan de Guajaibón, Voluntad Hidráulica, 70/71: 11-15.
- GUERÓN J., J.R. FAGUNDO, I. ABELLÓ y E. ONTIVERO. (1993): Utilización de las técnicas de regresión en el procesamiento de aguas de diferente naturaleza hidrogeoquímica. Libro de Comunicaciones. I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 195-204.
- LASAGA A.C. (1984). Chemical kinetics of water interactions. J. Geography Res, 89: 4009-4025.
- MACHKOVA, M.,K. TZANKOV, D. MANDADJIEV, B. VELIKOVAND and D. DIMITROV. (1993). Solving an ecological problem related to the surface and groundwater quality in the Upperthacian Lowland, Bulgaria. Hidrogeología, 8: 1-11.

- MORELL I. (1995). Algunas consideraciones sobre la zona no saturada: problemática de estudio, tendencias y algunos ejemplos. En: Avances en la Investigación en Zonas no Saturada. Ed. Servicio Central del Gobierno Vasco, Vitoria-Gasteiz, 1-32.
- PICKNETT, R.G. (1972). The pH of calcite solutions with and without magnesium present, and the implications with regards to rejuvenated aggressiveness, Trans. Cave. Res. Group G. Brit. 14: 141-149.
- PLUMMER, L.N. (1975). Mixing of seawater with CaCO_3 groundwaters, Geol. Soc. Am. Mem., 142: 219-236.
- PLUMMER, L.N., D.L. PARKHURST D.R. and KOSIUR. (1975 b). MIX2: A computer program for modeling chemical reactions in natural waters, Ed. U.S. Geol. Survey W.R.I. Rep. 75-61, pp.68.
- PLUMMER, L.N. and T.M.L. WIGLEY. (1978). The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water system at 5 °C to 60 °C and 0,0 to 1,0 atm. CO_2 . Am. J. Sci., 278: 179-216.
- PONCE, S.L. (1980). Statistical methods commonly used in water quality data analysis, WSDG Technical Paper WSDG-TP-00001, Ed. Watershed System Development Group. USDA Forest Service, Colorado, pp. 136.
- PULINA, M. and J.R. FAGUNDO. (1992). Tropical karst and chemical denudation of Western Cuba. Geographia Polonica, Warsaw, (60): 195-216.
- RAUCH, H.W. and W.B. WHITE. (1977). Dissolution kinetics of carbonate rocks. 1. Effects of lithology on dissolution rate. Water Research, 3 (2): 381-394.
- RODRÍGUEZ, J.E., J.R. FAGUNDO., F. CUTIÉ, C. CRUZ. y E. Franco. (1989). Hidrología cársica del macizo del Pan de Guajaibón. Sierra del Rosario, Pinar del Río. Año hidrológico noviembre de 1984-octubre de 1985, Ed. Academia, La Habana, pp. 160.
- ROQUES, H. et C. Ek. (1973). Etude experimentale de la dissolution de calcaires par une eau chargée de CO_2 , Ann. Speleol., 24 (4): 549-563.
- SHUSTER, E.T. and W.B. WHITE. (1971). Seasonal fluctuation in chemistry of limestone spring: a possible mean for characterising carbonate aquifers, J. Hydrology, 14: 93 -128.
- SJOBERG, E.L. and D.T. RICKARD. (1984). Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 °C at pH 2,7 to 8,4 in aqueous solution. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 485-493.
- VINARDELL, I., E. ALVAREZ. y J.R. FAGUNDO. (1995). Sistema automatizado para el control de las aguas cársicas afectadas por la intrusión marina mediante reconocimiento de patrones, BATOMET. Proc. de Mesa Redonda sobre el Karst Tropical de Cuba y Segunda Reunión del Grupo de Trabajo sobre Cuencas Experimentales en el Karst. Viñales 1994.
- WALLIN, M. and J. BJERLE. (1989). Rate models of limestone dissolution: A comparison. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 1 171- 1176.
- WIGLEY, T.M.L. (1973 a). The incongruent solution of dolomite, Geochim. Cosmochim. Acta, 73: 1 397-1 402.
- WIGLEY, T.M.L. (1973 b). Chemical evolution of the system calcite-gypsum-water, Can. J. Earth Sci., 10 (2): 306-315.
- WIGLEY, T.M.L. and L.N. PLUMMER (1976). Mixing of carbonate waters, Geochim. Cosmochim. Acta, 40: 489-995.

YELAMOS, J.G. (1994). Realización de mapas hidrogeológicos con un programa general para gráficos en dos dimensiones. Hidrogeología (Granada) 9: 1-18.