

BIBLIOTECA UCM



5304177388

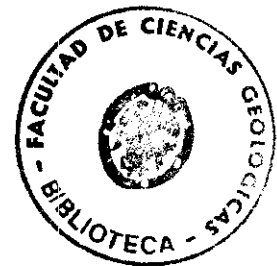
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLOGICAS

DEPARTAMENTO DE GEODINAMICA

**MODELIZACION DE LA EVOLUCION QUIMICA DE LAS AGUAS
SUBTERRANEAS EN LAS FACIES DE TRANSICION DE LA
CUENCA DE MADRID**

R T 3.525



TESIS DOCTORAL REALIZADA POR:

M. Isabel Coletto Fiaño

BAJO LA DIRECCION DEL

Dr. M. Ramón Llamas Madurga
Catedrático de Geodinámica de la
Universidad Complutense de Madrid

Madrid. Septiembre 1994.

MODELIZACION DE LA EVOLUCION QUIMICA DE LA AGUAS SUBTERRANEAS EN LA FACIES DE TRANSICION DE LA CUENCA DE MADRID

INDICE

AGRADECIMIENTOS

1.	<u>INTRODUCCION</u>	1-1
	1.1. PRESENTACION	1-1
	1.2. MOTIVACION	1-1
	1.3. DEFINICION DE OBJETIVOS	1-2
	1.4. AREA DE ESTUDIO	1-3
2.	<u>REVISION DE TRABAJOS PREVIOS</u>	2-1
	2.1. MARCO GEOLOGICO Y MINERALOGICO	2-1
	2.1.1. Descripción geológica	2-1
	2.1.2. Minerales de la arcilla	2-4
	2.2. CONDICIONES METEOROLOGICAS	2-8
	2.3. HIDROGEOLOGIA	2-15
	2.4. CARACTERISTICAS HIDROGEOQUIMICAS	2-20
	2.5. CARACTERISTICAS ISOTOPICAS DE LAS AGUAS SUBTERRANEAS	2-25
	2.6. CARACTERISTICAS DE LA VEGETACION	2-30
	2.6.1. Descripción general de especies	2-30
	2.6.2. Tipo de metabolismo vegetal	2-32
3.	<u>MODELOS GEOQUIMICOS EN LA SIMULACION DE REACCIONES</u> .	3-1
	3.1. CALCULOS DE ESPECIACION	3-5
	3.2. METODO DE BALANCE DE MASAS	3-8
	3.3. MODELOS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CAMINO DE REACCION	3-10

3.4. UTILIZACION DEL ^{13}C EN LOS ESTUDIOS DE TRANSFERENCIA DE MASA	3-13
4. <u>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</u>	4-1
4.1. HIPOTESIS DE PARTIDA	4-1
4.2. PLAN DE TRABAJO DESARROLLADO	4-4
5. <u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	5-1
5.1. DISEÑO DE LOS PERFILES	5-1
5.2. DESCRIPCION MINERALOGICA DE LOS PERFILES	5-9
5.2.1. Perfil Batres-Griñón-Pinto	5-9
5.2.2. Perfil Fuensalida-Tajo	5-13
5.2.3. Muestreo adicional de fases minerales	5-15
5.2.4. Resultados analíticos	5-18
5.3. CARACTERISTICAS HIDROGEOQUIMICAS EN LOS PERFILES	5-19
5.3.1. Muestreo adicional de aguas subterráneas	5-23
5.3.1.1. Selección de captaciones	5-23
5.3.1.2. Análisis "in situ" de constituyentes inestables	5-27
5.3.1.3. Técnicas de preservación de muestras	5-30
5.3.2. Resultados analíticos	5-34
5.3.2.1. Técnicas analíticas empleadas	5-35
5.3.2.2. Datos obtenidos	5-37
6. <u>ANALISIS PREVIO DE LA INFORMACION EXPERIMENTAL</u>	6-1
6.1. TEMPERATURA	6-1
6.2. CONDUCTIVIDAD	6-3
6.3. ALCALINIDAD Y pH	6-5
6.4. OXIGENO DISUELTO	6-9

6.5. CARACTERISTICAS IONICAS DE LOS PERFILES	6-11
6.5.1. Perfil G	6-11
6.5.2. Perfil T	6-11
6.5.3. Perfil F	6-15
6.6. OXIGENO-18 Y DEUTERIO EN LAS MUESTRAS ESTUDIADAS	6-23
6.6.1. Estimación del valor de la recarga en el acuífero	6-24
6.6.2. Procesos en el acuífero	6-28
6.6.3. Distribución en el área	6-30
6.7. INFORMACION SOBRE CARBONO-13	6-35
6.8. RELACION ISOTOPICA $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	6-38
6.9. FACIES HIDROQUIMICAS	6-43
7. <u>REACCIONES ROCA-AGUA EN SILICATOS CON BAJOS CONTENIDOS EN CARBONATOS</u>	7-1
7.1. EL SISTEMA CARBONATADO	7-3
7.1.1. Estabilidad de las especies carbonatadas	7-4
7.1.2. Condiciones de sistema abierto o cerrado al CO_2	7-6
7.1.3. Datos de C-13	7-9
7.2. EL SISTEMA SILICATADO	7-14
7.2.1. Fases minerales silicatadas	7-15
7.2.2. Diagramas de estabilidad	7-16
7.2.3. Indices de saturación respecto a fases aluminosilicatadas	7-22
7.3. MODELIZACION DE REACCIONES	7-27
7.3.1. Reacciones durante la infiltración y la recarga	7-32
7.3.2. Reacciones a lo largo de la línea de flujo	7-43
7.4. SIMULACION DE PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE MASA EN UN	

IV

CAMINO DE REACCION	7-55
7.5. RESUMEN	7-57
8. <u>REACCIONES ROCA-AGUA EN LOS SILICATOS CON ALTOS</u>	
<u>CONTENIDOS EN CARBONATOS</u>	8-1
8.1. EL SISTEMA CARBONATADO	8-3
8.1.1. Estabilidad de las especies carbonatadas	8-4
8.1.2. Condiciones de sistema abierto o cerrado al CO ₂	8-6
8.1.3. Datos de C-13	8-9
8.2. EL SISTEMA SILICATADO	8-11
8.2.1. Fases minerales silicatadas	8-11
8.2.2. Diagramas de estabilidad	8-12
8.2.3. Indices de saturación respecto a fases aluminosilicatadas	8-17
8.3. MODELIZACION DE REACCIONES	8-22
8.3.1. Reacciones durante la infiltración	8-24
8.3.2. Reacciones en recarga más evolucionada	8-30
8.4. RESUMEN	8-35
9. <u>REACCIONES ROCA-AGUA EN FACIES MUY MAGNESICAS Y/O CON</u>	
<u>INFLUENCIA DE YESOS</u>	9-1
9.1. EL SISTEMA CARBONATADO	9-2
9.1.1. Estabilidad de las especies carbonatadas	9-3
9.1.2. Condiciones de sistema abierto o cerrado al CO ₂	9-5
9.1.3. Datos de C-13	9-8
9.2. EL SISTEMA SILICATADO	9-11
9.2.1. Fases minerales silicatadas	9-11
9.2.2. Diagramas de estabilidad	9-12
9.2.3. Indices de saturación respecto a fases aluminosilicatadas	9-18

9.3. MODELIZACION DE REACCIONES	9-22
9.3.1. Reacciones en las aguas sulfatadas cálcicas	9-26
9.3.2. Reacciones en las aguas bicarbonatadas y sulfatadas magnésicas	9-30
9.4. RESUMEN	9-35
<u>10. RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	10-1
10.1. VALORACION GENERAL DE RESULTADOS	10-1
10.1.1. Procesos de interacción roca-agua	10-2
10.1.2. Integración en el esquema de flujo	10-4
10.2. ESTIMACION DE ERRORES E INCERTIDUMBRES	10-6
10.3. CONCLUSIONES	10-7
<u>11. BIBLIOGRAFIA</u>	11-1

INDICE DE TABLAS

Tabla 2-1.	Datos meteorológicos medios para las estaciones cercanas al área de estudio sobre series de larga duración (según Elías y Ruiz, 1977)	2-9
Tabla 2-2.	Composición media ponderada de las precipitaciones (mg/L), con los valores totales de lluvia. Estaciones de Madrid (Ciudad Universitaria) y San Pablo de los Montes (Toledo). 1988 (Tomado de Fernández Patier et al., 1989)	2-13
Tabla 2-3.	Características estimadas del agua de entrada al sistema hidrogeológico (información procedente de Fernández Uría, 1984) . .	2-15
Tabla 2-4.	Principales especies vegetales en el área	2-33
Tabla 5-1.	Coefficientes estequiométricos para cada elemento considerando una esmectita de fórmula unidad $O_{10}(OH)_2$. Serie G (Griñon-Batres) .	5-20
Tabla 5-2.	Coefficientes estequiométricos para cada elemento considerando una esmectita de fórmula unidad $O_{10}(OH)_2$. Serie T (Pinto-Griñon) . .	5-21
Tabla 5-3.	Coefficientes estequiométricos para cada elemento considerando una esmectita de fórmula unidad $O_{10}(OH)_2$. Serie F (Fuensalida-Toledo)	5-21
Tabla 5-4.	Resumen datos de inventario de las captaciones muestreadas de la serie G. Primer perfil	5-24
Tabla 5-5.	Resumen datos de inventario de las captaciones muestreadas de la serie T. Primer perfil	5-25
Tabla 5-6.	Resumen datos de inventario de las captaciones muestreadas de la serie F. Segundo perfil	5-26
Tabla 5-7.	Resultados determinaciones "in situ" para las muestras del perfil G (Batres-Griñon)	5-31
Tabla 5-8.	Resultados determinaciones "in situ" para las muestras del perfil T (Griñon-Pinto)	5-31
Tabla 5-9.	Resultados determinaciones "in situ" para las muestras del perfil F (Fuensalida-Tajo)	5-32
Tabla 5-10.	Resultados químicos de laboratorio para las muestras de la serie G (Batres-Griñon)	5-38

Tabla 5-11.	Resultados químicos de laboratorio para las muestras de la serie T (Griñon-Pinto)	5-39
Tabla 5-12.	Resultados químicos de laboratorio para las muestras de la serie F (Fuensalida-Tajo)	5-40
Tabla 5-13.	Resultados de los análisis isotópicos realizados en las muestras de la serie G (Bates-Griñon)	5-41
Tabla 5-14.	Resultados de los análisis isotópicos realizados en las muestras de la serie T (Griñon-Pinto)	5-41
Tabla 5-15.	Resultados de los análisis isotópicos realizados en las muestras de la serie F (Fuensalida-Tajo)	5-42
Tabla 6-1.	Intervalo de variación y valores medios de conductividad	6-3
Tabla 6-2.	Intervalo de variación y valores medios de alcalinidad	6-6
Tabla 6-3.	Intervalo de variación y valores medios de pH	6-8
Tabla 6-4.	Parámetros que definen el sistema carbonatado en la serie G	6-10
Tabla 6-5.	Parámetros que definen el sistema carbonatado en la serie T	6-10
Tabla 6-6.	Parámetros que definen el sistema carbonatado en la serie F	6-10
Tabla 6-7.	Valores de O-18 y D registrados en lluvia en la estación de Madrid. (En negrita valores durante el período de noviembre a marzo)	6-25
Tabla 6-8.	Comparación de los valores analíticos obtenidos en esta investigación y en Herráez (1983) en puntos coincidentes	6-32
Tabla 6-9.	Valores disponibles de la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y concentraciones totales de estroncio en agua	6-39
Tabla 7-1.	Principales características hidrogeoquímicas de las muestras número 10 y 23 de la tesis doctoral de Molina (1989)	7-2
Tabla 7-2.	Índices de saturación de sulfatos, cloruros, y carbonatos para las muestras de agua en silicatos con bajo contenido en carbonatos	7-5
Tabla 7-3.	Cálculo de $\delta^{13}\text{C}$ para los carbonatos sólidos considerando que son la única fuente de carbono inorgánico en solución	7-11
Tabla 7-4.	Cálculo de la contribución global del CO_2 edáfico y los carbonatos sólidos de los sedimentos al Carbono Inorgánico Disuelto en las muestras en estudio realizado mediante el programa NETPATH	7-12

VIII

Tabla 7-5.	Indices de saturación para fases aluminosilicatadas para diferentes niveles de aluminio en solución	7-25
Tabla 7-6.	Reacciones de disolución de esmectitas "reales" en el área de estudio y constantes de equilibrio calculadas a partir del programa CISSFIT	7-28
Tabla 7-7.	Indices de saturación de algunas esmectitas "reales" en el área de estudio obtenidas a partir del programa PHREEQE	7-29
Tabla 7-8.	Fases consideradas en los balances de masa realizados para cuantificar las reacciones que se producen durante la infiltración y la recarga	7-35
Tabla 7-9.	Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra F01. Valores en mmol/L.	7-36
Tabla 7-10.	Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra F02. Valores en mmol/L.	7-37
Tabla 7-11.	Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra 10 de Molina (1989). Valores en mmol/L.	7-38
Tabla 7-12.	Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra 23 de Molina (1989). Valores en mmol/L	7-39
Tabla 7-13.	Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra 19 de Molina (1989) y la muestra F02. Valores en mmol/L	7-42
Tabla 7-14.	Fases consideradas en los balances de masa realizados para cuantificar las reacciones que se producen a lo largo de la línea de flujo . .	7-46
Tabla 7-15.	Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra F02 y la muestra F03. Valores en mmol/L	7-47
Tabla 7-16.	Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra F02 y la muestra F06. Valores en mmol/L	7-48
Tabla 7-17.	Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra F02 y la muestra F07. Valores en mmol/L	7-49
Tabla 7-18.	Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra F03 y la muestra F06. Valores en mmol/L	7-51
Tabla 7-19.	Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra F03 y la muestra F07. Valores en mmol/L	7-51

Tabla 7-20.	Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra 23 de Molina (1989) y la muestra G10. Valores en mmol/L	7-53
Tabla 7-21.	Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra 23 de Molina(1989) y la muestra G11. Valores en mmol/L	7-54
Tabla 7-22.	Simulación del camino de reacción de F02 a F06 mediante el programa PHREEQE	7-58
Tabla 7-23.	Simulación del camino de reacción de 23 (Molina, 1989) a G10 mediante el programa PHREEQE	7-59
Tabla 7-24.	Resumen de reacciones para las muestras de agua subterránea en silicatos con bajos contenidos en carbonatos	7-61
Tabla 8-1.	Indices de saturación de sulfatos, cloruros y carbonatos para las muestras de silicatos con altos contenidos en carbonatos	8-4
Tabla 8-2.	Resultados de los cálculos isotópicos con ¹³ C mediante el programa NETPATH. Contribución de CO ₂ y carbonatos sólidos en la composición de las muestras en estudio	8-10
Tabla 8-3.	Indices de saturación calculados con WATEQ4F para algunas fases aluminosilicatadas	8-20
Tabla 8-4.	Indices de saturación calculados con PHREEQE para algunas esmectitas "reales" en el área de estudio	8-21
Tabla 8-5.	Fases consideradas en los balances de masa realizados para cuantificar las reacciones que se producen durante la infiltración	8-25
Tabla 8-6.	Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra G02. Valores en mmol/L	8-27
Tabla 8-7.	Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra G05. Valores en mmol/L	8-28
Tabla 8-8.	Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra G06. Valores en mmol/L	8-28
Tabla 8-9.	Posibles modelos de transferencia de masa entre G06 y G03. Valores en mmol/L	8-31
Tabla 8-10.	Posibles modelos de transferencia de masa entre G06 y G07. Valores en mmol/L	8-32

X

Tabla 8-11.	Posibles modelos de transferencia de masa entre G03 y G07. Valores en mmol/L	8-34
Tabla 8-12.	Resumen de reacciones para las muestras de agua subterránea en silicatos con altos contenidos en carbonatos	8-37
Tabla 9-1.	Indices de saturación de sulfatos, cloruros y carbonatos para las muestras en estudio	9-4
Tabla 9-2.	Resultados de los cálculos isotópicos con ¹³ C mediante el programa NETPATH. Contribución de CO ₂ y carbonatos sólidos en la composición de las muestras en estudio	9-9
Tabla 9-3.	Indices de saturación calculados con WATEQ4F para algunas fases aluminosilicatadas	9-19
Tabla 9-4.	Indices de saturación calculados con PHREEQE para algunas esmectitas "reales" en el área de estudio	9-21
Tabla 9-5.	Fases consideradas en los balances de masa realizados	9-25
Tabla 9-6.	Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y T06. Valores en mmol/L	9-27
Tabla 9-7.	Posibles modelos de transferencia de masa entre T07 y T01. Valores en mmol/L	9-28
Tabla 9-8.	Posibles modelos de transferencia de masa entre F11 y F12. Valores en mmol/L	9-29
Tabla 9-9.	Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de entrada y T10. Valores en mmol/L	9-31
Tabla 9-10.	Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de entrada y T11. Valores en mmol/L	9-32
Tabla 9-11.	Posibles modelos de transferencia de masa entre T10 y T12. Valores en mmol/L	9-33
Tabla 9-12.	Posibles transferencias de masa entre T12 y T13	9-34

INDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Situación de los perfiles de estudio 1-4

Figura 2-1. Localización de las estaciones meteorológicas en la zona de estudio . . . 2-12

Figura 2-2. Mapa piezométrico (ITGE, 1989) 2-18

Figura 2-3. Mapa hidroquímico de diagramas de Stiff (Rubio, 1984) 2-24

Figura 2-4. Mapa de isocloruros en la zona de estudio (IGME, 1984b) 2-26

Figura 2-5. Mapa con los valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos en las aguas subterráneas en el
 área de estudio (Herráez, 1983) 2-29

Figura 2-6. Mapa de vegetación del área de estudio (Rivas-Martínez, 1985) 2-31

Figura 5-1. Localización de los perfiles en estudio 5-2

Figura 5-2. Modelo digital de flujo subterráneo en el primer perfil 5-7

Figura 5-3. Comparación gráfica entre niveles piezométricos calculados por el
 modelo y medidos experimentalmente. Perfil Aldea del Fresno-Pinto . . . 5-8

Figura 5-4. Esquema litológico-mineralógico del perfil Batres-Griñon-Pinto 5-11

Figura 5-5. Esquema litológico-mineralógico del perfil Fuensalida-Tajo 5-14

Figura 5-6. Localización de los afloramientos donde se tomaron muestras para
 análisis mineralógico 5-17

Figura 6-1. Representación de las variaciones de alcalinidad entre campo y
 laboratorio 6-6

Figura 6-2. Representación de las diferencias de pH entre campo y laboratorio 6-8

Figura 6-3. Representación de diagramas de Stiff y contenidos de ^{18}O y ^{13}C
 en las muestras de la serie G 6-13

Figura 6-4. Representación de diagramas de Stiff y contenidos de ^{18}O y ^{13}C
 en las muestras de la serie T 6-17

Figura 6-5. Representación de diagramas de Stiff y contenidos de ^{18}O y ^{13}C
 en las muestras de la serie F 6-21

Figura 6-6. Relación $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -D en la lluvia de Madrid durante el período de
 1960-1970, en comparación con la posición respecto a la Línea de
 Equilibrio de las aguas meteorológicas (G. FA, 1970). $\delta^2\text{H} = 8.1 \delta^{18}\text{O} + 11$ 6-27

XII

Figura 6-7.	Ilustración explicativa de diferentes modelos conceptuales de funcionamiento	6-29
Figura 6-8.	Distribución de frecuencias para los valores de ^{18}O en los tres perfiles en estudio	6-34
Figura 6-9.	Relación ^{18}O -D en las muestras en estudio	6-34
Figura 6-10.	Histograma de frecuencias de ^{13}C	6-37
Figura 6-11.	Relación entre conductividad y contenido de estroncio en agua	6-40
Figura 6-12.	Relación entre contenido en sulfato y estroncio en agua	6-40
Figura 6-13.	Relación entre contenidos de calcio y estroncio en agua	6-42
Figura 6-14.	Relación entre contenido de estroncio y relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. .	6-42
Figura 6-15.	Diagrama de Issar para aguas de recarga en zona de silicatos con bajos contenidos en carbonatos	6-44
Figura 6-16.	Diagrama de Issar para aguas de descarga en zona de silicatos con bajos contenidos en carbonatos	6-45
Figura 6-17.	Diagrama de Issar para aguas de recarga de la serie G en zona de silicatos con altos contenidos en carbonatos	6-47
Figura 6-18.	Diagrama de Issar para aguas de recarga de las series T y F en zona de silicatos con altos contenidos en carbonatos	6-48
Figura 6-19.	Diagrama de Issar para aguas de descarga de la serie F en zona de silicatos con altos contenidos en carbonatos	6-49
Figura 6-20.	Diagrama de Issar para aguas de tipo sulfatado cálcico	6-51
Figura 6-21.	Diagrama de Issar para aguas de tipo bicarbonatado magnésico	6-52
Figura 6-22.	Diagrama de Issar para aguas de tipo sulfatado magnésico	6-54
Figura 6-23.	Diagrama de Issar para las muestras G09, T08 y T09	6-55
Figura 7-1.	Indices de saturación respecto a la calcita para el grupo de aguas estudiadas	7-6
Figura 7-2.	Representación bicarbonatos frente a pH	7-8
Figura 7-3.	Representación ^{13}C frente a bicarbonatos	7-8
Figura 7-4.	Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. .	7-17
Figura 7-5.	Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. .	7-19
Figura 7-6.	Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. . .	7-21
Figura 7-7.	Diagrama de estabilidad para algunos silicatos magnésicos	7-23

Figura 8-1.	Indices de saturación respecto a la calcita y la dolomita para el grupo de aguas de la serie G	8-5
Figura 8-2.	Representación bicarbonatos frente a pH	8-7
Figura 8-3.	Representación ^{13}C frente a Carbono Inorgánico Disuelto (C.I.D.) . . .	8-8
Figura 8-4.	Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. .	8-13
Figura 8-5.	Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. .	8-15
Figura 8-6.	Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. . .	8-16
Figura 8-7.	Diagrama de estabilidad del sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	8-18
Figura 9-1.	Indices de saturación respecto a la calcita y dolomita para el grupo de aguas estudiadas	9-6
Figura 9-2.	Representación bicarbonatos frente a pH	9-6
Figura 9-3.	Representación ^{13}C frente a Carbono Inorgánico Disuelto (C.I.D.) . . .	9-7
Figura 9-4.	Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. .	9-13
Figura 9-5.	Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. .	9-14
Figura 9-6.	Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. . .	9-16
Figura 9-7.	Diagrama de estabilidad del sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	9-17

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no hubiera sido posible sin la contribución de muchas personas, a las que quiero desde aquí expresar mi gratitud.

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mi profesor de hidrogeología y director de esta investigación, Dr. Ramón Llamas Madurga, con el que he mantenido largas discusiones. Su aguda crítica ha hecho madurar muchos de los conceptos que aquí se debaten.

Se necesita mucho tiempo para alcanzar la juventud del Dr. Blair F. Jones, al que quiero agradecer la vitalidad y el entusiasmo que ha contagiado a este proyecto. Ha sido un verdadero mago de las arcillas capaz de convertir un polvoriento montón de tierra en una fascinante arcilla trioctaédrica. (It takes a long time to reach Blair F. Jones' youth, to whom I want to thank the vitality and enthusiasm that he has transmitted to this project. He has been the real "Clay Wizard" capable of converting a dusty handful of sand into a fascinating trioctahedral clay).

Así también ha sido inestimable la colaboración del personal de la División de Recursos Hidráulicos del USGS en Reston (USA), en especial Shirley Reting y Tyler Coplen que realizaron las determinaciones analíticas.

Siempre he recibido el apoyo de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid, en especial de los Drs. Mercedes Doval, Decana de esta Facultad, Jose Manuel Brell, del Departamento de Estratigrafía y José Pedro Calvo, del Departamento de Petrología y Geoquímica. Quiero asimismo agradecer la ayuda de Marisa García Romero y M. Carmen Domínguez Díaz, cuyas tesis doctorales han sido de gran utilidad como soporte de las consideraciones mineralógicas tratadas.

Quiero mencionar también la labor de constante apoyo y las inestimables ideas y sugerencias ofrecidas por el Dr. Emilio Custodio, de la Universidad Politécnica de Cataluña, al que siempre he considerado un ejemplo a seguir.

Los profesores Bertrand Fritz y Norbert Clauer del Centre de Geochimie de la Surface (Strasbourg, Francia) también han colaborado en diversos aspectos de esta investigación, como los cálculos de constantes de equilibrio en esmectitas reales o la determinación analítica de isótopos del estroncio.

Las largas discusiones científicas y el inestimable apoyo logístico de Dña. Regina Rodríguez han sido claves para poder terminar un estudio tan prolongado en el tiempo. Espero que esta colaboración

continúe durante mucho tiempo.

Jesús Tenajas ha sido mi consultor práctico de hidrogeología y modelos, mi traductor en caso de apuro y siempre un amigo al que acudir con prisas.

Mis amigas y compañeras Choni Molina y M.Tere Maestro compartieron fatigas en el muestreo y siempre han seguido los avatares que ha sufrido este estudio. Los resultados de los estudios previos de Choni han sido esenciales para poder desarrollar este estudio.

Isabel Herráez, profesora de la Universidad Autónoma de Madrid ha sido mi correctora más detallada y sus ideas y comentarios han servido siempre para mejorar los aspectos tratados.

Los biólogos Jesús Márquez, de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona y Carmen Coleto han proporcionado datos botánicos sobre el área de estudio.

Alfonso García Llamas y Liliana Jordán también han estado dispuestos en los momentos de apuro.

No quiero olvidar la buena acogida de los propietarios de los pozos muestreados, sin cuya colaboración no habría podido desarrollarse el trabajo experimental de campo.

La dotación de una beca de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Educación y Ciencia hizo posible los comienzos de esta tesis doctoral.

Por último quiero dedicar esta tesis a mi familia, a mi madre que creyó más que yo misma que algún día terminaría, y a mis Fernandos, padre e hijo, a quienes he robado mucha de la dedicación que necesitan y con los que puedo contar incondicionalmente.

1. INTRODUCCION

1.1. PRESENTACION

La presente tesis doctoral resume los resultados obtenidos en una investigación dirigida por el Dr. M.R. Llamas Madurga del Dpto. de Geodinámica de la U.C.M., y en el que ha intervenido como asesor el Dr. Blair F. Jones de la División de Recursos Hidráulicos del USGS en Reston.

Se enmarca en un amplio proyecto de colaboración hispano-norteamericano, entre el USGS y las Universidades Politécnica de Cataluña y Complutense de Madrid denominado "Integración de procesos geoquímicos y de transporte de masas", donde el Dr. M.R. Llamas y el Dr. William Back han sido los investigadores principales.

El desarrollo del proyecto incluyó la realización de diversas tesis y tesinas en hidrogeología, así como investigaciones paralelas de apoyo. Entre estas últimas cabe destacar campañas de recogida de muestras de sedimentos para análisis mineralógico. En la cuenca de Madrid, y para este fin, se involucró a diversos profesores de esta Universidad, como los Dr. Jose Pedro Calvo, Mercedes Doval ó Jose Manuel Brell, entre otros.

1.2. MOTIVACION

La cuenca terciaria detrítica de Madrid es una de las más estudiadas de España desde el punto de vista geológico, mineralógico e hidrogeológico. Se han llegado a definir de forma precisa aspectos como su génesis, composición mineralógica, comportamiento hidrodinámico, características hidroquímicas, etc.

No obstante, aún quedan muchos puntos por investigar, y existen situaciones que no pueden explicarse satisfactoriamente con los esquemas ya definidos. Estos casos son tan complejos que requieren un análisis detallado en el que se conjuguen diversas técnicas y se integren los resultados obtenidos.

Las zonas de transición entre los materiales detríticos y los de precipitación química son especialmente complicadas. El paso desde unos materiales a otros se realiza de forma gradual, creando una región fronteriza de gran complejidad estructural y mineralógica.

Investigaciones hidrogeológicas previas han puesto de manifiesto la necesidad de profundizar en muchos aspectos con el fin de aclarar las numerosas incógnitas que aún existen. Por ejemplo, la composición química de las aguas subterráneas contradice a menudo las expectativas que se pueden elaborar a partir de los modelos teóricos previos. La presente investigación pretende ser una contribución en el estudio de este área.

Las técnicas hidroquímicas suponen una valiosa opción para evaluar la validez de los modelos de funcionamiento definidos. En esta investigación se ha aplicado este tipo de metodología, tanto para evaluar el tipo y extensión de las reacciones roca-agua, como para aportar datos sobre el movimiento del agua en el acuífero.

Se trata de un trabajo de detalle, por lo que geográficamente se ha enfocado sobre dos perfiles que atraviesan la zona de transición en la cuenca baja del río Guadarrama y alrededores.

1.3. DEFINICION DE OBJETIVOS

Los objetivos planteados en la presente investigación pueden resumirse en los siguientes:

- 1º. Profundizar en el entendimiento de los procesos roca-agua asociados a las facies en estudio.
- 2º. Cuantificar las reacciones químicas que se producen con mayor probabilidad, mediante técnicas de modelización geoquímica.
- 3º. Evaluar la validez del funcionamiento hidrogeológico definido en la zona de estudio.

1.4. AREA DE ESTUDIO

El acuífero terciario de la cuenca de Madrid, sistema 14, abarca una extensión total de unos 10000 km² (ITGE, 1989). Su potencia oscila entre los aproximadamente 3000 m que se alcanzan en la fosa de El Pardo o en las proximidades de la falla en Aldea del Fresno (Fernández Uría et al., 1985) y los escasos 200 m que registran en el umbral de Talavera de la Reina (Cadavid, 1977).

Como se ha comentado, el estudio se ha centrado específicamente en la zona de facies de transición, en las inmediaciones de la cuenca baja del río Guadarrama, con una escala de trabajo de detalle.

En concreto, se han investigado dos perfiles que se localizan en el mapa de situación de la figura 1-1. Como se aprecia, el primero, de unos 45 km de longitud, se extiende en dirección Oeste-Este desde el cauce del río Guadarrama en las proximidades de Batres, pasa por Griñón (divisoria de aguas) y llega en último término hasta Pinto. Con el fin de facilitar el análisis de los datos, este perfil se ha subdividido en dos series: Batres-Griñón (serie G), de unos 17 km de largo, y Griñón-Pinto (serie T), de aproximadamente 28 km de longitud. La continuación de este perfil dentro de la facies arcósica fue objeto de un estudio de modelización geoquímica por Molina (1989), como se comentará más adelante.

El segundo de los perfiles estudiados, comienza en las cercanías de la localidad de Fuensalida, y en dirección SE cruza el río Guadarrama en su tramo bajo, y termina en el río Tajo, no muy lejos de la ciudad de Toledo (serie F). Tiene una longitud de unos 50 km y abarca desde el interfluvio Guadarrama-Alberche a la descarga del Guadarrama y Tajo.



Figura 1-1. Situación de los perfiles en estudio

2. REVISION DE TRABAJOS PREVIOS

2.1. MARCO GEOLOGICO Y MINERALOGICO

2.1.1 Descripción geológica

El esquema geológico de la zona, salvo discrepancias menores, está bien establecido y es de importancia clave para poder interpretar el resto de la información. El modelo genético propuesto para los materiales sedimentarios detríticos de la cuenca de Madrid establece como áreas de origen a los sistemas montañosos colindantes, en especial el Sistema Central. Simultáneamente, la formación de un lago central en condiciones climáticas áridas propició la neoformación de sedimentos de precipitación química.

La deposición de materiales durante todo el Mioceno encaja con una disposición típica de abanicos aluviales coalescentes que partían de las estribaciones montañosas del Sistema Central (López Vera, 1977; Villarroja, 1977). Se estima que estos abanicos tenían unos radios medios de unos 30 km, y se solapaban en un frente común de unos 200 km. El medio de sedimentación fue, por tanto, de tipo continental en régimen endorreico o semiendorreico (Hernández Pacheco et al., 1969, San José, 1976) en clima semiárido con estaciones alternantes (Leguey et al., 1984). La zona más distal de los abanicos se superpone a los depósitos del borde lagunar, por lo que la zona de transición es de naturaleza mixta.

Coincidiendo con esta deposición de sedimentos, movimientos tectónicos de importancia provocaban el hundimiento de la cuenca respecto al Sistema Central, de manera que se formó una falla muy verticalizada inversa en el contacto entre los materiales plutónicos y metamórficos de la sierra y los detríticos de la cuenca.

Como resultado se observa una gradación espacial en los materiales sedimentarios que origina sucesivos "anillos" desde el borde de la cuenca hasta el centro. Las facies más groseras y de gran tamaño se sitúan en el borde de los macizos montañosos, pasando a facies

cada vez más finas, con mayor porcentaje de arcillas, hasta llegar a los sedimentos evaporíticos típicos del lago.

En las fracciones detríticas de mayor tamaño los materiales primarios casi no presentan alteraciones químicas y estructurales de importancia. Los materiales arcóscicos groseros presentan una composición semejante a los granitos originales, efecto relacionado con el predominio de los procesos de meteorización física frente a la química (Leguey et al., 1984).

En los tamaños menores son abundantes los minerales de neoformación, con sustanciales diferencias respecto a los minerales que los han originado. Los procesos de alteración parece que han tenido lugar fundamentalmente en el área de deposición.

A medida que la influencia de las formaciones relacionadas con la presencia del lago terciario crece, aumenta el porcentaje de minerales de precipitación química directa, así como el contenido en silicatos secundarios muy transformados.

El esquema de distribución de materiales en la vertical es bastante más complejo que en la horizontal, debido a distintos factores, entre los que destacan las variaciones de la energía de erosión y sedimentación en el espacio y en el tiempo, los cambios en la dirección de los aportes y la subsidencia diferencial del sustrato de la cuenca (García Romero, 1988).

La red fluvial que se formó en esta cuenca provocó la posterior modificación del relieve. Su eje principal, el río Tajo, se encuentra desplazado hacia el sur, debido a un basculamiento progresivo de la cuenca desde finales del Terciario. Por esa razón, están mucho mejor desarrollados los afluentes de la margen derecha, y existe una ligera pendiente regional hacia el sur, aunque el gradiente topográfico más importante tiene dirección oeste.

Son muy numerosos los trabajos de descripción y caracterización mineralógica de los materiales miocenos de la cuenca del Tajo (Doval et al., 1985; Domínguez Díaz, 1985; Brell et al., 1985; García Romero, 1988, Dominguez Díaz, 1994; etc.). De forma general se puede realizar una descripción litológica y mineralógica de cada uno de los "cinturones

concéntricos" definidos desde el punto de vista estructural.

- Arcosas proximales. Son las más cercanas al área madre. Las fracciones no arcillosas son abundantes y se componen por cuarzo, feldespatos potásicos y plagioclasas, con un amplio rango de minerales pesados accesorios. Las arcillas características son esmectitas dioctaédricas, micas e illitas.
- Arcosas distales. El tamaño de grano medio es menor que en las proximales. Dentro de las arenas se intercalan niveles arcillosos de esmectitas dioctaédricas e illitas, que hacia el centro se combinan con otros de naturaleza trioctaédrica. Entre los materiales no arcillosos hay carbonatos, silex y sepiolita.
- Facies de transición. Las esmectitas magnésicas dominan en estas facies formando arcillas verdes y carbonatos con sepiolita (saponitas, kerulitas, stensitas). Se puede observar la presencia frecuente de arcillas rosas entre las facies verdes, que son interestratificados de esmectitas kerolíticas y sepiolita. Además, se depositaron arenas micáceas, dolomita y nódulos de silex. Los lentejones de arenas micáceas se caracterizan por la existencia de illitas en mucha mayor proporción que esmectitas. Entre las micas se ha observado la presencia de glauconita, de menor contenido en magnesio que la biotita.
- Facies centrales. Los depósitos evaporíticos (principalmente anhidrita, yeso y magnesita), con menor proporción de glauberita, thenardita o halita, contienen también illitas, esmectitas y cantidades menores de caolinita. La fracción no arcillosa se compone de cuarzo y feldespatos y es proporcionalmente minoritaria.

Las descripciones litológicas y mineralógicas de Calvo et al. (1984), Doval et al. (1985), Leguey et al. (1984), etc. han permitido definir en detalle los perfiles estudiados en la presente investigación tanto en lo que se refiere a las fases minerales más comunes como a su disposición espacial. En el perfil más septentrional (Batres-Pinto), los materiales presentan una fuerte variación de litología. En la zona del cauce del Guadarrama (Batres) dominan los materiales silíceos detríticos, que hacia Griñón cada vez presentan mayor porcentaje de facies solubles en la matriz sólida, hasta llegar a Pinto en donde afloran las fases de precipitación química.

García Romero (1988) realiza una completa descripción local de las unidades aflorantes en la zona de la cuenca baja del Guadarrama, lo que supone una excelente información de partida en el caso del perfil Fuensalida-Tajo. Se distinguen dos unidades procedentes del área madre del Sistema Central: son las arcosas distales y las arenas finas con sepiolita, sílex y carbonatos. Así también, existen otras dos formaciones resultado de la erosión de los Montes de Toledo, denominadas arenas gruesas rojas y arenas gruesas pardas.

2.1.2. Minerales de la arcilla

Los minerales de la arcilla son los productos más comunes de la interacción roca-agua, por lo que están directamente involucrados en los procesos que regulan la química de las aguas subterráneas. Es esencial apuntar algunos conceptos básicos sobre su estructura y su composición para poder entender con claridad los conceptos y terminología que se utilizarán posteriormente.

El término arcilla se utiliza para denominar el rango de tamaño de grano inferior a 2 micras. Aunque la mayoría de los materiales tamaño arcilla son los denominados minerales de la arcilla y la mayoría de las partículas de minerales de la arcilla son de tamaño arcilla, la correspondencia no es exacta.

Como se ha señalado, las arcillas más abundantes en el área de estudio son las esmectitas y las illitas; otros minerales, como la sepiolita, la paligorskita o la caolinita, son menos abundantes, pero de gran significado en la modelización geoquímica.

Grupo de la esmectita.

Se denomina esmectita a una arcilla de tipo 2:1, cuyo espaciado basal expande a 17 Å al tratarse con etilen-glicol. Esto indica una estructura en la que la carga de las posiciones interlaminares está entre 0.2 y 0.6 unidades por fórmula unidad $[O_{10}(OH)_2]$ (Drever, 1982).

Las variaciones composicionales son enormes, ya que se pueden realizar innumerables

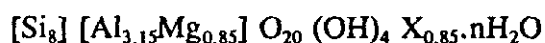
combinaciones en las sustituciones, tanto en la capa octaédrica como en la tetraédrica. De ahí que en la naturaleza, lo que se suele encontrar son verdaderas soluciones sólidas, mezclas de diferentes miembros finales.

Normalmente, los cristales que forman son menores de 1 micra, por lo que para identificarlos, se requiere utilizar rayos-X. Generalmente, es imposible separar esmectitas puras de mezclas de grano tan fino, por lo que es difícil definir su composición exacta. La única manera de realizar un análisis fiable de estas estructuras es quizá con técnicas de microscopía electrónica, que pueden dar composiciones puntuales exactas, dentro de una mezcla compleja (Deer et al., 1982).

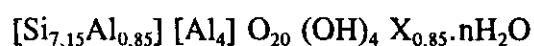
Una de las propiedades más interesantes de este tipo de arcillas es su gran capacidad para intercambiar los cationes que están en las posiciones interlaminares; en este espacio también se sitúan moléculas de agua. Cuando el catión interlaminar es divalente (calcio o magnesio) se suelen acompañar por 2 capas de moléculas de agua. Sin embargo, cuando en estas posiciones se introduce sodio, la cantidad de moléculas de agua que se incorpora en la capa interlaminar puede aumentar espectacularmente. El efecto global que se percibe es que los granos se hinchan.

El comportamiento expandible de las esmectitas saturadas en sodio tiene importantes consecuencias prácticas (en agronomía, construcción de edificios, etc.). En cuanto al comportamiento hidrodinámico, la permeabilidad de las arcillas sódicas es mucho menor que la de las cálcicas, lo que puede llegar a provocar distorsiones en las líneas de flujo (Drever, 1982).

Las esmectitas dioctaédricas alumínicas pertenecen a la serie isomorfa montmorillonita-beidellita. En la montmorillonita, cuya fórmula ideal es:



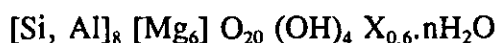
la carga se origina por la presencia de cationes divalentes, normalmente Mg, en posiciones octaédricas. En la beidellita, de fórmula ideal:



la carga negativa se crea por la existencia de iones Al^{3+} en posición tetraédrica. En ambos

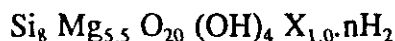
casos "X" corresponde a un catión monovalente interlaminar y compensa la carga total negativa de la lámina de silicato. Los minerales concretos poseen una composición intermedia entre ambos miembros ideales finales. Se suelen describir como montmorillonitas aquellos minerales en los que más de la mitad de su carga se origina en la capa octaédrica, y como beidellitas aquellos en los que predomina la carga tetraédrica (Linares et al., 1993).

En cuanto a las esmectitas trioctaédricas, posiblemente las más comunes en el área de estudio son las saponitas, de fórmula ideal:



La carga negativa se produce por sustituciones en la capa tetraédrica.

También se han reconocido en la zona, en menor proporción esmectitas trioctaédricas tipo stevensita



cuyas vacantes en la capa octoédrica ocasionan una carga negativa que se compensa con el catión de cambio.

Grupo de las illitas

El término illita se utiliza para designar todos los minerales de tamaño arcilla que muestran un espaciado basal de 10 Å por difracción de rayos-X.

Las illitas son los minerales de la arcilla más comunes en la naturaleza. Weaver y Pollard (1973) citan la siguiente fórmula estructural media:



Es un mineral de mayor carga tetraédrica que las esmectitas y, normalmente, menor octaédrica que la montmorillonita y la beidellita. En realidad, más que a ambos minerales, la illita se parece a la moscovita (o fengita) cuya fórmula ideal es:

Moscovita:



Incluso, el catión interlamilar suele ser esencialmente potasio como le ocurre a la moscovita.

Drever (1982) señala que la mayoría de las illitas naturales tienen una estructura de capa mixta. En cualquier cristal, un 80% de las capas son similares a la moscovita, mientras que el 20% restante es similar a las esmectitas. Parece que estos minerales, que tienen una composición intermedia entre vermiculitas y micas, no forman capas de un único tipo, sino que forman estructuras de capa mixta, en las que algunas capas de baja carga (tipo esmectita) están desperdigadas entre capas de alta carga (tipo mica).

Esto hace, que de forma semejante a las esmectitas, la mayoría de las illitas naturales se consideren verdaderas soluciones sólidas, con innumerables sustituciones octaédricas y tetraédricas.

Sepiolita y paligorskita.

En estos minerales, las capas no forman hojas continuas, sino fibras de una anchura de cuatro (paligorskita) o seis (sepiolita) tetraedros de sílice.

Las fórmulas simplificadas para estas fases son:

Sepiolita $Mg_4Si_6O_{15} (OH)_2 \cdot 6 H_2O$

Paligorskita $(Mg, Al, Fe)_4Si_8O_{20} \cdot n H_2O$

La sepiolita puede presentarse como un miembro magnésico puro, pero la mayoría de las sepiolitas y todas las paligorskitas naturales contienen algo de aluminio y algunos cationes intercambiables.

Existen dos modelos genéticos principales para el caso de la sepiolita (Jones et al., 1986). Esta fase puede producirse por: a) precipitación directa a partir de una solución alcalina con alto contenido en magnesio o b) evolución de esmectitas muy magnésicas de tipo saponita.

Grupo de la caolinita.

Mientras que los minerales anteriormente descritos pertenecen a la tipología de arcillas 2:1, la caolinita es de tipo 1:1, y presenta una geometría similar a la brucita/gibbsita.

La fórmula ideal de la caolinita es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. La estructura tiene un balance de cargas completo, y los cristales unidad se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals. La mayoría de los minerales de este grupo están muy cerca de esta composición ideal. Por difracción de rayos-X es fácilmente identificable por el marcado pico que presentan a 7 Å.

2.2. CONDICIONES METEOROLOGICAS

La lluvia es el elemento inicial del ciclo hidrológico y constituye la fuente de recarga más importante de la mayoría de los sistemas hidrogeológicos, como en el caso del acuífero terciario detrítico de Madrid. Por estas razones, es de gran utilidad conocer el régimen de lluvias en la zona y los periodos de infiltración más probable.

Elías y Ruiz (1977) realizaron balances hidrometeorológicos en muchas de las estaciones de la red de observación nacional, manejando series climáticas de larga duración. Según estos datos, los valores medios de precipitación en la zona de estudio se pueden cifrar entre 400 y 450 mm/año. Las temperaturas medias anuales se sitúan entre 14 y 16°C. En esta región domina un clima de tipo mediterráneo continental (Font, 1983), con régimen hídrico semiárido (Allúe, 1966).

Como se sabe, los periodos de recarga para los sistemas hidrogeológicos se producen en aquellos momentos en que las precipitaciones son superiores a las pérdidas por evapotranspiración y escorrentía superficial. Sin embargo, si no se tiene información precisa sobre estas variables, se pueden tomar como orientación los periodos en que la precipitación (P) es superior al término de evapotranspiración potencial (ETP).

En la tabla 2-1 se recopilan los resultados obtenidos para las estaciones analizadas más cercanas a la zona de estudio. El valor de la ETP está calculado por el método de Thornthwaite. En este caso, la condición $P > ETP$ se cumple durante un periodo aproximado que va desde noviembre hasta marzo.

Se incluyen también los valores de "agua de lavado" (Elías y Ruiz, 1977), parámetro calculado sumando las diferencias entre P y ETP en aquellos meses en que P es mayor a ETP (periodo húmedo) y representa el exceso de agua sobre las necesidades hídricas de la vegetación en los meses húmedos. La infiltración ha de ser menor que este valor de agua de lavado, ya que parte puede pasar a escorrentía o quedar como reserva del suelo. Rubio (1984), a partir de un balance de cloruros entre las aguas de precipitación y las de recarga obtiene para la infiltración un rango de valores entre 45 y 100 mm /año.

En la modelización geoquímica que se pretende realizar tiene especial importancia evaluar la calidad química e isotópica del agua que entra en el sistema, debido a la escasa mineralización que se registra en las captaciones de recarga.

Tabla 2-1 Datos meteorológicos medios para las estaciones cercanas al área de estudio sobre series de larga duración (según Elías y Ruiz, 1977).

Estaciones	Altitud (m)	Periodo años	Total años	T ^a media (°C)	P media anual (mm)	Periodo P > ETP	Ag.lavado (mm/año)
Getafe	623	1948-69	22	14.2	445	nov-marzo	145
Esquivias	605	1964-70	6	16.2	414	nov-marzo	159
Illescas	600	1954-70	17	14.0	433	nov-marzo	163
Puebla de Montalbán	511	1959-68	9	15.2	454	oct-marzo	169
Toledo	540	1931-70	40	15.0	375	nov-marzo	91
Mocejón de la Sagra	470	1958-70	13	14.2	415	nov-marzo	161

Hay que tener presente que a la superficie del terreno llegan: 1) el agua de lluvia y los gases y aerosoles atmosféricos que se han disuelto durante la precipitación (deposición húmeda), y 2) los solutos extraídos de la deposición seca, que es el material aerosol que se deposita en el suelo o vegetación en ausencia de lluvia.

Conocer la contribución de estas dos componentes en el agua final de recarga es de gran utilidad para poder identificar los procesos posteriores que se producen durante y después de la infiltración. La gran variabilidad de valores entre diferentes años, meses, o incluso entre diferentes episodios de lluvia, hace que los análisis esporádicos de precipitaciones no puedan extrapolarse ni generalizarse, por lo que se hace necesario establecer un control periódico de rutina.

A escala internacional, desde hace un par de décadas se comenzaron a implantar redes de observación para la recogida de muestras de agua de lluvia y de deposición seca (Cowling, 1982). Su objetivo fundamental es el control de contaminantes atmosféricos. En cualquier caso, no faltan autores que han abordado el análisis de los datos para su aplicación en estudios de hidroquímica en aguas subterráneas (Wagner y Steele, 1985; Fernández San Miguel y Santamaría, 1989).

La información de la calidad química de las precipitaciones en España es escasa y en general esporádica y dispersa tanto en el tiempo como en el espacio. Hay que destacar el gran valor de la información proporcionada por las estaciones de la "Red de Vigilancia de la Contaminación Atmosférica Transfronteriza", red EMEP, y la Red Mundial de Vigilancia de la OMS, WHO, que comenzaron sus labores de control periódico en España a finales de la década de los 80. Tienen un número de observatorios muy limitado. Dos de ellos se encuentran no muy lejos de la zona de estudio.

La primera estación considerada se localiza en la antigua sede de la Escuela Nacional de Sanidad (Ciudad Universitaria de Madrid), a unos 700 m de altitud sobre el nivel del mar. Es uno de los puntos de la Red WHO (World Hydrometeorologic Organization), calificado como zona residencial de un medio urbano. La segunda pertenece a la red EMEP (Programa Europeo de Evaluación y Vigilancia de la Contaminación Atmosférica Transfronteriza) y está

situada en un área rural, en San Pablo de los Montes (Toledo), en plenos Montes de Toledo, a una altitud mucho mayor, unos 920 m sobre el nivel del mar. En el mapa de la figura 2-1 se localizan estos dos puntos respecto al área de estudio.

En estas estaciones se utilizan captadores ERNI ARS-721 para la toma de muestras, provistos de un sensor, que en contacto con las primeras gotas de lluvia, activa un sistema de apertura que se mantiene hasta que la lluvia cesa. Este captador, recomendado por la Organización Meteorológica Mundial, tiene como principal ventaja diferenciar la deposición húmeda de la seca, y está diseñado para evitar pérdidas por evaporación o posibles contaminaciones por exposición directa al aire. En estas estaciones sólo se controla la aportación de solutos por vía húmeda, sin que haya información sobre la contribución debida a la deposición seca.

Los episodios de lluvia arrastran gran cantidad de partículas atmosféricas, consiguiendo que en cortos periodos de tiempo se depositen cantidades elevadas de elementos en la superficie del terreno. Por esta razón, se considera que la fuente principal de recarga de la mayor parte de los acuíferos es la deposición húmeda (Fernández y Santamaría, 1989), con porcentajes variables de deposición seca.

Hay que tener en cuenta que cerca de ambientes urbanos la participación de la componente seca es importante para estimar la composición del agua de recarga de los sistemas hidrogeológicos (Wagner y Steele, 1985).

Los datos de la tabla 2-2 han sido publicados por Fernández San Miguel et al. (1987) y Fernández Patier et al. (1989) y corresponden a las composiciones medias ponderadas de precipitaciones húmedas durante 1988.

Se observan diferencias considerables entre la composición del agua de lluvia de las dos estaciones. No sólo hay que tener en cuenta las diferencias entre un medio urbano y uno rural, sino que las distintas altitudes entre ellas son suficientemente importantes como para explicar las notables variaciones de composición observadas.

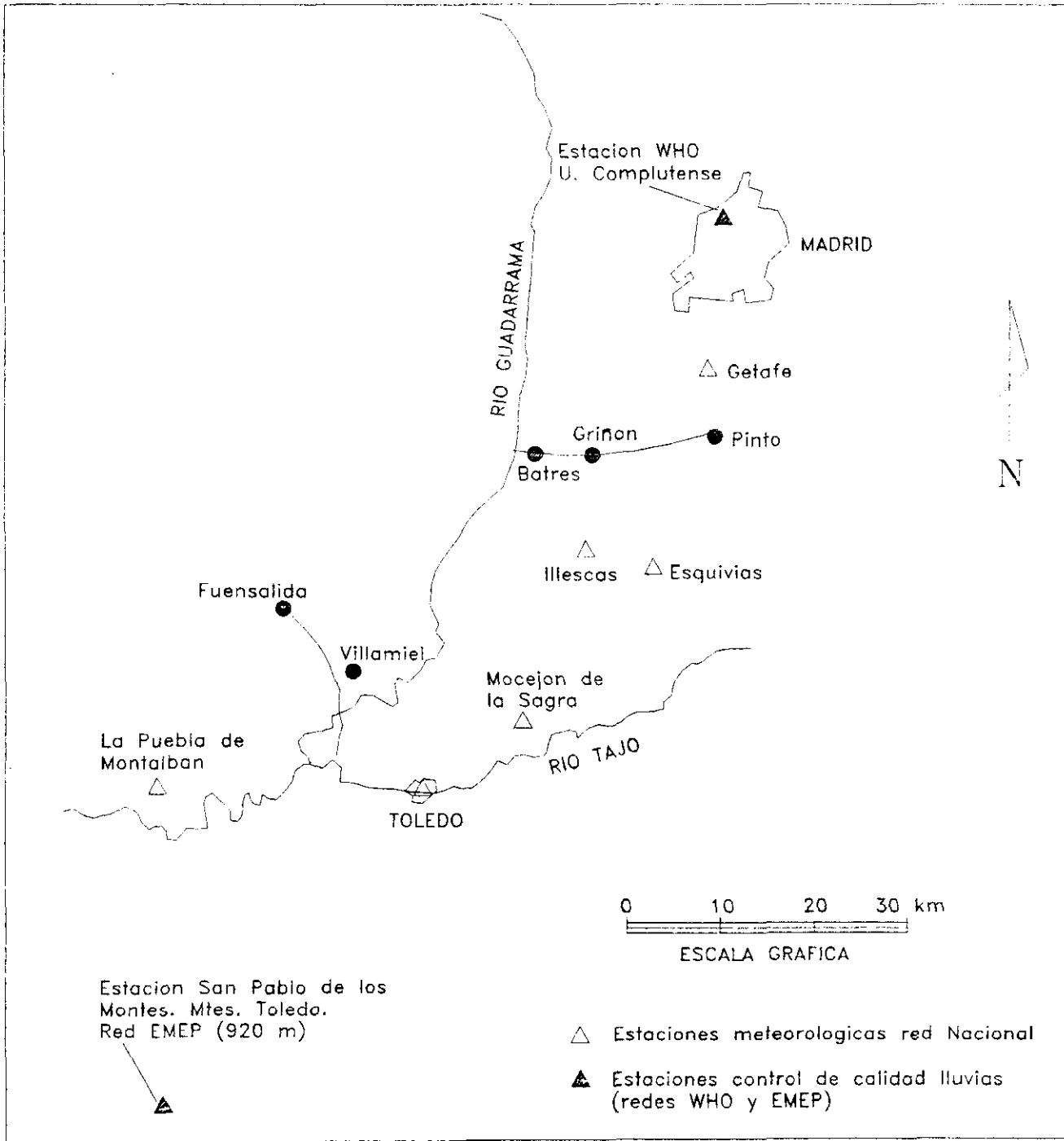


Figura 2-1. Localización de las estaciones meteorológicas en la zona de estudio.

Tabla 2-2 Composición media ponderada de las precipitaciones (mg/L), con los valores totales de lluvia. Estaciones de Madrid (Ciudad Universitaria) y San Pablo de los Montes (Toledo). 1988. (Tomado de Fernández Patier et al., 1989)

Estación	Periodo	pH	mg/L						
			Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺
Madrid	Invierno	6.1	0.49	0.13	2.01	1.04	0.08	0.26	3.89
	Primavera	5.9	0.53	0.45	1.30	0.59	0.11	0.15	2.63
	Verano	6.5	0.58	0.58	2.35	0.62	0.11	0.32	5.48
	Otoño	6.5	0.66	0.16	1.49	0.61	0.17	0.35	3.55
S. Pablo	Invierno	5.7	0.57	0.09	0.39	0.56	0.04	0.12	0.81
	Primavera	5.2	0.68	0.17	0.56	0.65	0.05	0.06	0.41
	Verano	5.4	0.79	0.14	1.07	0.80	0.06	0.07	0.87
	Otoño	5.7	0.55	0.05	0.33	0.51	0.10	0.13	1.29

En San Pablo de los Montes, las precipitaciones registradas están mucho menos mineralizadas que en Madrid. Las concentraciones de nitratos, sulfatos, potasio, magnesio y calcio son inferiores en la estación de montaña. Sin embargo, la concentración de cloruros es del mismo orden de magnitud, o incluso algo más elevada, así como el contenido en sodio. El pH es más ácido en San Pablo, debido al dominio del aporte de CO₂ atmosférico.

Así también son evidentes los ritmos estacionales que influyen en la composición iónica de las precipitaciones en los dos observatorios. En verano se alcanzan las mayores concentraciones (durante la caída del agua desde la nube hasta la superficie del terreno se produce una concentración por evaporación y arrastre de mayor cantidad de partículas atmosféricas), mientras que en otoño o invierno se registran las lluvias más diluídas.

En la zona de estudio, se puede considerar que el agua de lluvia pura (deposición húmeda) es demasiado poco mineralizada para que represente la infiltración que se produce en estos materiales. En este área es frecuente encontrar aguas subterráneas en recarga con contenidos en cloruros entre 8 y 10 mg/L (ver capítulo 5 y posteriores y Molina, 1989). Por ésto parece más correcto incluir también el aporte del polvo atmosférico (deposición seca)

en el agua de entrada.

Fernández Uría (1984) recopiló una serie de análisis de agua de precipitaciones procedentes de diversas fuentes. La mayor parte de esta información procede de muestras recogidas en el casco urbano de Madrid a través del Servicio de Contaminación Atmosférica del Ayuntamiento de la Capital. En ellas se aprecian claros síntomas de contaminación.

También incluye algunos datos referentes a la composición química del agua de lluvia en muestras recogidas en la estación meteorológica experimental de la Universidad Autónoma de Madrid, en los que se aprecia la combinación de los dos aportes básicos mencionados (pluviómetro abierto que recoge contribuciones húmedas y secas durante un mes). En la tabla 2-3 se recoge un análisis tipo de agua de infiltración, calculado considerando la información que este autor proporciona, y teniendo en cuenta que la recarga se produce fundamentalmente en otoño e invierno.

Respecto a la deposición húmeda comentada anteriormente, en este análisis se aprecia un mayor contenido en bicarbonatos y calcio, así como la neutralización del pH ácido inicial, por lo que podrían haberse disuelto partículas de carbonato cálcico, o silicatos de tipo cálcico, aunque no hay información sobre la concentración de sílice. Freeze y Cherry (1979) mencionan contenidos en sílice en las precipitaciones del orden de 0.3 a 1 mg/L.

Por otra parte, la concentración del agua de entrada puede aumentar considerablemente si se evapora en superficie (Fernández Uría, 1984). Los bajos contenidos de cloruros ya mencionados (< 10 mg/L) en muestras de recarga y los datos de ^{18}O y ^2H (ver apartado 6.6) parecen indicar que buena parte de las muestras estudiadas, no han sufrido procesos de evaporación intensos durante la infiltración.

Los datos presentados en este apartado se utilizarán posteriormente a la hora de modelizar las reacciones más probables que se producen durante la recarga del acuífero.

Temperatura (°C)	15.0
pH	7.0
Ca ⁺⁺ (mg/L)	14.8
Mg ⁺⁺ (mg/L)	2.6
Na ⁺ (mg/L)	1.3
K ⁺ (mg/L)	1.4
SO ₄ ⁼ (mg/L)	6.2
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	45.8
Cl ⁻ (mg/L)	4.9

Tabla 2-3. Características estimadas del agua de entrada al sistema hidrogeológico (información procedente de Fernández Uría, 1984)

2.3. HIDROGEOLOGIA

El acuífero terciario detrítico de Madrid, sistema 14, abarca una superficie aproximada de 10000 km² (ITGE, 1989). Su contorno quedó definido en el Mapa Hidrogeológico Nacional 1:1.000.000 (IGME, 1972). Su potencia es variable, entre 200 y 3000 m de espesor según Cadavid (1977).

Está constituido por materiales detríticos poco consolidados, de tipo arcósico dentro de una matriz limo-arcillosa. Por sus características geológicas y litológicas, es un acuífero heterogéneo y anisótropo. Se comporta como una única formación multicapa, es decir, sus diferentes subunidades están conectadas hidráulicamente. Es un sistema libre, en el que el límite superior de la zona saturada se encuentra a presión atmosférica.

Del Prado, en 1864, definió un modelo de funcionamiento hidrogeológico similar al de la cuenca de París, que no se desterró hasta bien entrado este siglo. En 1975, Llamas y López Vera publicaron nuevas teorías que explicaban cómo se producía el movimiento del

agua dentro del acuífero, de manera semejante a los modelos tridimensionales establecidos por Hubbert (1940) y Toth (1963 y 1972) en Canadá.

El modelo conceptual que Llamas y López Vera (1975) proponen supone que la recarga del acuífero se debe a la lluvia y se produce fundamentalmente en los interfluvios, mientras que la descarga está localizada en los fondos de los valles, estableciéndose el movimiento del agua subterránea según el máximo gradiente de potencial hidráulico. El relieve permite la coexistencia de flujos de distinta escala: locales, intermedios y regionales (flujos profundos entre cuencas).

Se han realizado numerosos trabajos sobre este sistema acuífero (ver recopilación de Fernández Uría y Llamas, 1983) que abordan numerosos aspectos desde distintos criterios, escalas y metodologías.

Martínez Alfaro (1982) modelizó matemáticamente el comportamiento hidrogeológico global de la cuenca, lo que se considera una aproximación general muy aceptable de las observaciones experimentales realizadas. Hay también numerosas modelizaciones de perfiles que intentan explicar parcialmente el funcionamiento hidrodinámico de este acuífero (Llamas et al., 1982, Herráez y Llamas, 1982; Llamas y Martínez Alfaro, 1981; Carrera y Neuman, 1983; Molina, 1989, etc.).

Como la mayor parte de las muestras (dos tercios) de aguas subterráneas investigadas en este estudio pertenecen a la cuenca del Guadarrama, es conveniente realizar una breve descripción local de esta zona. Abarca una superficie de más de 1000 km² y es de forma larga y estrecha, con pendiente acusada hacia el sur-suroeste. Zapico y Nistal (1982) estiman una recarga de unos 80 hm³/año, y unos caudales de extracción por pozo de 5 a 30 L/s.

Existe una clara variación de las condiciones litológicas en esta cuenca, tanto de norte (borde montañoso del Sistema Central) a sur (Montes de Toledo), como de este (facies de precipitación química) a oeste (arcosas distales). Rebollo (1977) realiza una distinción de materiales desde el punto de vista hidrogeológico, definiendo las unidades Madrid, Tosco y Villamiel dentro de la cuenca.

Este mismo autor estima, a partir de consideraciones teóricas y de la interpretación de ensayos de bombeo, el rango de valores más probable para diferentes parámetros hidráulicos. La porosidad total varía entre un 15 y un 30 %, mientras que la porosidad eficaz media está próxima a un 10%. La permeabilidad en la unidad Madrid es del orden de 2.5 m/día, en la Tosco de 0.6 m/día y en la Villamiel, aún menor, de 0.5 m/día. El coeficiente de almacenamiento oscila entre 2×10^{-1} y 5×10^{-4} , indicando condiciones de acuífero libre, y en ciertos sectores, de semiconfinamiento. No obstante, puede que estos valores requieran ser revisados.

Los mapas piezométricos del IGME (1984, a) e ITGE (1989) y los construídos por diferentes autores para la zona (Rebollo, 1977; Martínez Alfaro, 1982) definen claramente unas isopiezas paralelas al río, con una evidente dependencia topográfica, por lo menos en los primeros 200 m de acuífero detrítico, profundidad que no suelen sobrepasar las captaciones construídas. En estos trabajos y en lógica consecuencia, las líneas de flujo, se trazan casi perfectamente perpendiculares al río, como se observa en la figura 2-2.

Aunque la densidad de puntos con datos hidrogeológicos es muy desigual entre zonas (dependiendo del grado de explotación del acuífero), no hay discrepancias de consideración en las diferentes fuentes de información consultadas (IGME, 1984 a; Rebollo, 1977; Martínez Alfaro, 1982).

A partir de esos 200 m, las modelizaciones de la cuenca se basan en suposiciones y aproximaciones no suficientemente contrastadas por la deficiente información existente de las características hidrogeológicas en profundidad.

Al este de esta cuenca y en profundidad, se considera que se localiza el límite de la formación detrítica, ya que progresivamente comienza la facies de transición. Sin embargo, aunque la permeabilidad se reduzca de manera drástica, éste no es un límite neto ni totalmente impermeable, lo que puede provocar variaciones importantes en la dirección de los flujos respecto a capas someras.

Se han realizado diferentes modelizaciones parciales en perfiles verticales para definir el funcionamiento hidrogeológico local de la cuenca del Guadarrama. Llamas y Martínez Alfaro (1981) publicaron un perfil que cruza esta cuenca al norte del perfil Pinto-Griñón-Batres de esta investigación. Molina (1989) presentó el modelo de flujo subterráneo para la sección Aldea del Fresno-Pinto, que se comentará en el apartado 5.1.1.

Hay que reseñar la escasez de trabajos que traten en profundidad el problema de la anisotropía espacial en el acuífero. Cabe mencionar el trabajo de Samper (1988) en el que se aborda de manera tentativa cómo podría afectar esta anisotropía a la definición del sistema de flujo.

En este trabajo el cálculo de la anisotropía se realizó en la zona de Fuencarral (materiales arcósicos) obteniéndose mediante interpretación de ensayos de bombeo con piezómetros en varias posiciones una relación entre los semiejes de la elipse de permeabilidad (K) próxima a 2, y cuyas direcciones principales coinciden con la dirección paralela (la menor K), y perpendicular al borde montañoso (la mayor K), lo que parece coherente con el modelo de sedimentación de la cuenca.

Según este autor esta anisotropía se traduce en que el flujo de agua subterránea no tiene lugar en la dirección del gradiente del nivel piezométrico, sino que se produce una modificación entre la dirección del gradiente y la del flujo subterráneo.

Como consecuencia, este trabajo propone la necesidad de evaluar en modelos de flujo el efecto de una posible anisotropía.

Además de esta posible anisotropía en las arcosas cuantificada en el área de Fuencarral, debe tenerse en cuenta que en esta zona hay varias litologías y que la permeabilidad de los materiales arcósicos debe ser muy diferente a la de las arcillas de las facies de transición y los yesos de la zona central. No se ha podido precisar incluso si los contactos litológicos son netos o graduales.

Para complicar más la definición del sistema, el comportamiento en profundidad

puede ser también muy complejo, ya que se trata de una zona en la que se solapan sedimentos distales de abanico aluvial con los de borde de lago salino, cuya estructura es difícil de delimitar.

2.4. CARACTERISTICAS HIDROGEOQUIMICAS

Son numerosos los autores que han estudiado a diferentes escalas la composición química de las aguas subterráneas del acuífero terciario detrítico de Madrid. La información se ha interpretado desde diferentes perspectivas: hidrogeológica, hidrológica, hidroquímica, geoestadística e incluso ecológica. Entre ellos están los trabajos de Rebollo (1977), Martínez Alfaro (1977), Villarroya (1977), Sastre (1978), Toves (1983), Rubio (1984), Fernández Uría (1984), Molina (1989) Samper (1986), González Basteiro (1992), etc.

Con esta base, se puede decir que se conoce bien el rango de variación y la distribución espacial de los constituyentes físico-químicos del agua subterránea. La mayoría de estos trabajos interpretan cualitativamente la existencia de facies hidroquímicas y su relación con el sistema de flujo admitido en la zona y existe una coincidencia general de los autores al aceptar un mismo modelo global de evolución hidrogeoquímica.

Una de las dificultades más serias con las que se enfrenta una investigación hidrogeológica en una cuenca sedimentaria tan compleja como la de Madrid, es la necesidad de recurrir al muestreo de pozos en uso, sin un diseño específico para los objetivos científicos. De esta manera, es frecuente desconocer características constructivas de gran interés: columna litológica, evolución del nivel piezométrico, localización de tramos filtrantes, etc. Muchos de ellos se encuentran ranurados en buena parte de su extensión, por lo que durante el bombeo mezclan contribuciones variables de diferentes niveles. Otros, no pueden muestrearse más que muchos metros después de la emergencia del agua.

Estos factores limitan en gran medida las conclusiones a las que pueden llegarse.

Se considera, en líneas generales, que el grado de mineralización que presentan las

aguas subterráneas está directamente relacionado con el tiempo de permanencia en el acuífero, es decir el factor litológico es dominante (Fernández Uría, 1984). El recorrido del agua en esta formación es muy lento, debido a la baja permeabilidad de los materiales, de manera que Herráez (1983) calcula tiempos de residencia en pozos situados en recarga de hasta 1000 y 6000 años, mientras que en descarga, estas cifras alcanzan más de 20000 años en algunos casos.

Ya desde las zonas de recarga, la composición del agua refleja las características litológicas de los materiales que atraviesa. De esta manera se pueden definir las diferencias más importantes entre las áreas detríticas, de transición y evaporíticas (Fernández Uría, 1984).

En la zona de suelo vegetal, las aguas de infiltración se enriquecen en CO_2 , lo que aumenta su capacidad de disolución de carbonatos y silicatos, que comienzan a reaccionar desde los primeros estadios del movimiento en la zona no saturada. A su paso, también va disolviendo cloruros y sulfatos, por su alta solubilidad.

En el caso de los materiales detríticos, que se caracterizan por la prácticamente ausencia de sales solubles y la alta proporción de minerales silicatados (Rubio, 1984), dominan las aguas de tipo bicarbonatado cálcico, resultado de los intensos procesos de hidrólisis de silicatos, que además aportan una considerable concentración de sílice en disolución (entre 40 y 50 mg/L según Rubio, 1984). Los valores de carbono inorgánico disuelto (CID) son bajos y los índices de saturación de calcita y dolomita se mantienen en rangos de subsaturación, lo que indica un pequeño porcentaje de carbonatos en la matriz sólida.

En las facies de transición, disminuye el contenido en silicatos y aumenta fuertemente la presencia de materiales carbonatados. La proporción de cloruros y sulfatos es relativamente significativa (Rubio, 1984). Las reacciones de disolución de carbonatos y sales solubles dominan los equilibrios químicos en estas aguas; los valores de carbono inorgánico disuelto son elevados, y los índices de saturación de la calcita y dolomita llegan al equilibrio de saturación con rapidez. La concentración de sílice disuelta es menor que en la facies

detrítica (unos 25 mg/L), lo que indica diferencias en los procesos de hidrólisis de silicatos (Rubio, 1984). Las aguas en estas áreas son de tipo bicarbonatado cálcico-magnésico.

Las interdigitaciones de la facies central, constituídas por materiales evaporíticos, dan lugar en su entorno a aguas sulfatadas cálcicas y magnésicas con elevada proporción de cloruros (Rubio, 1984).

Rubio (1984) y Fernández Uría (1984) describen que en su trayectoria desde las zonas de recarga hacia las zonas de descarga, el quimismo original se modifica observándose una variación sistemática de características entre recarga y descarga. Aunque continúan las reacciones de hidrólisis de silicatos, que provocan efectos como el aumento de pH y reducción de la P_{CO_2} o la disminución del contenido en sílice, los procesos de intercambio iónico son cada vez más importantes, lo que se traduce en un aumento de las concentraciones de sodio y una disminución de las de calcio y protones (H^+). Así también Fernández Uría (1984) contempla la posibilidad de que por aumento de temperatura con la profundidad, se puedan precipitar carbonatos que posteriormente en el ascenso del agua hacia las zonas de descarga se refleje en aguas con un marcado nivel de subsaturación en carbonatos. Así también se pueden perder sulfatos por reducción a sulfuros, o mezclar diferentes tipos de aguas en las zonas de descarga que coinciden con los fondos de los valles.

Se debe tener en cuenta que se han reconocido excepciones respecto a este comportamiento general, o incongruencias al integrar la información hidrogeológica con la hidroquímica. Por ejemplo, Rubio (1984) describe la presencia de grupos de aguas en recarga con una mineralización mayor que las aguas que corresponden a su descarga, según el sistema de flujo definido. Así mismo, Fernández Uría (1984) señala en algunas zonas una aparente pérdida de cloruros con el movimiento del agua en una misma línea de flujo.

Posteriormente a estos trabajos, destaca el intento de modelización cuantitativa de Molina (1989) en las facies arcóscicas de la cuenca (no incluye, pues, facies de transición). Mediante la utilización de modelos hidroquímicos, logra cuantificar la transferencia de masa total para las fases acuosas, minerales y gases que intervienen en los procesos de evolución geoquímica. También, realiza una evaluación de las transferencias de masa más probables

entre el agua y la roca, de acuerdo con la información isotópica disponible.

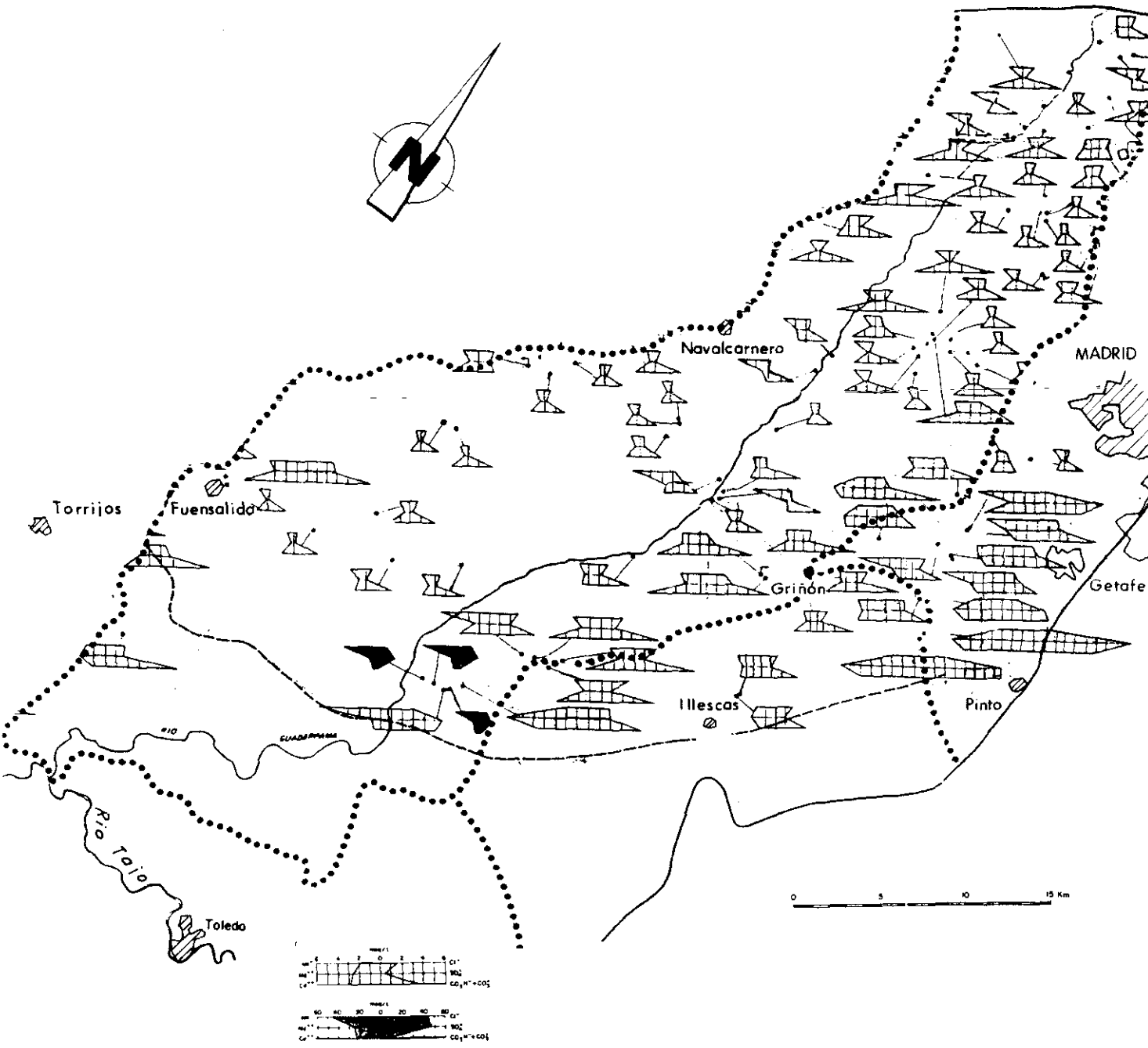
Según Molina (1989), en las zonas de recarga, el proceso más importante en la evolución geoquímica de las aguas es la hidrólisis de silicatos, junto con la disolución de una pequeña cantidad de carbonatos. En zonas intermedias y de descarga, se siguen manteniendo las reacciones de hidrólisis de silicatos, aunque el intercambio catiónico de sodio por calcio cada vez tiene una mayor relevancia.

Esta misma autora, también detecta problemas en justificar la conexión hidroquímica de puntos que teóricamente se encuentran en la misma línea de flujo (Molina, 1989, p.305).

Jones y Llamas (1989) realizan un nuevo análisis de la información hidroquímica de la cuenca de Madrid. utilizan el programa SNORM en 350 análisis de aguas subterráneas, pudiendo confirmar a grandes rasgos las tendencias cualitativas ya observadas con anterioridad. De especial interés en la zona norte y centro de la cuenca es la presencia de cloruro cálcico en los patrones "normativos" calculados. Estos autores sugieren la presencia de fluidos procedentes de las rocas cristalinas, la disolución de silicatos máficos primarios y/o la existencia de procesos diagenéticos para explicar este peculiar rasgo.

Samper (1986) también en base a la información hidrogeoquímica e isotópica disponible en la cuenca, realiza una aproximación geoestadística en la interpretación de resultados. De esta manera confirma o cuestiona las diferentes hipótesis expuestas con anterioridad.

Centrándose en el área de estudio de esta investigación, principalmente la cuenca del Guadarrama, en la figura 2-3 se presenta un mapa hidroquímico que sintetiza la información proporcionada por Rubio (1984), y permite tener una densidad de información aceptable a escala regional. A pesar de ser una cuenca reducida, se observa una importante variación hidroquímica, fundamentalmente entre las diferentes márgenes de la cuenca. En la margen derecha y en la cuenca alta se observa cierta homogeneidad en la distribución de facies hidroquímicas. Son aguas de escasa mineralización, que encajan bien en el modelo de evolución geoquímica general.



Figur. 2-3. Mapa hidroquímico de diagramas de Stiff. (Rubio 1984)

En la margen izquierda, incluso en el dominio detrítico neto de la cuenca alta, se observan diferencias de interés. En recarga, son también del tipo bicarbonatado cálcico, pero presentan una mineralización mucho mayor.

Sin embargo, continuando la dirección de las líneas de flujo definidas por los mapas piezométricos, no aparecen las aguas que según el modelo anterior habría esperar: mineralización semejante o superior y características típicas de descarga. Se observa una heterogeneidad de calidades muy marcada, típica de formaciones de baja permeabilidad, en las que se reflejan condiciones locales restringidas y discontinuas.

El mapa de isocloruros de la figura 2-4 (IGME, 1984, b) entra en clara contradicción con el mapa piezométrico de la figura 2-2 (IGME, 1984, a). Se pueden trazar líneas de flujo en las que se observa una clara disminución de cloruros con el movimiento del agua, lo que supone una incongruencia hidroquímica difícil de justificar.

La disminución en el contenido en cloruros desde las zonas de recarga a las de descarga claramente indica que las líneas de flujo definidas no son las correctas. Es probable que la anisotropía espacial de los materiales de la zona puedan dar lugar a distorsiones respecto del modelo de flujo inicial, que puedan responder también a un modelo de evolución química coherente.

2.5. CARACTERISTICAS ISOTOPICAS DE LAS AGUAS SUBTERRANEAS

La hidrología isotópica es uno de los métodos complementarios en hidrogeología que ha tenido mayor desarrollo en los últimos tiempos. La interpretación isotópica, imprescindiblemente asociada a la información hidrogeológica e hidroquímica, permite realizar estimaciones de gran importancia en cuanto al origen, evolución y tiempos de permanencia del agua subterránea en un acuífero, así como respecto a las interacciones entre el medio sólido y las fases líquida y gaseosa.

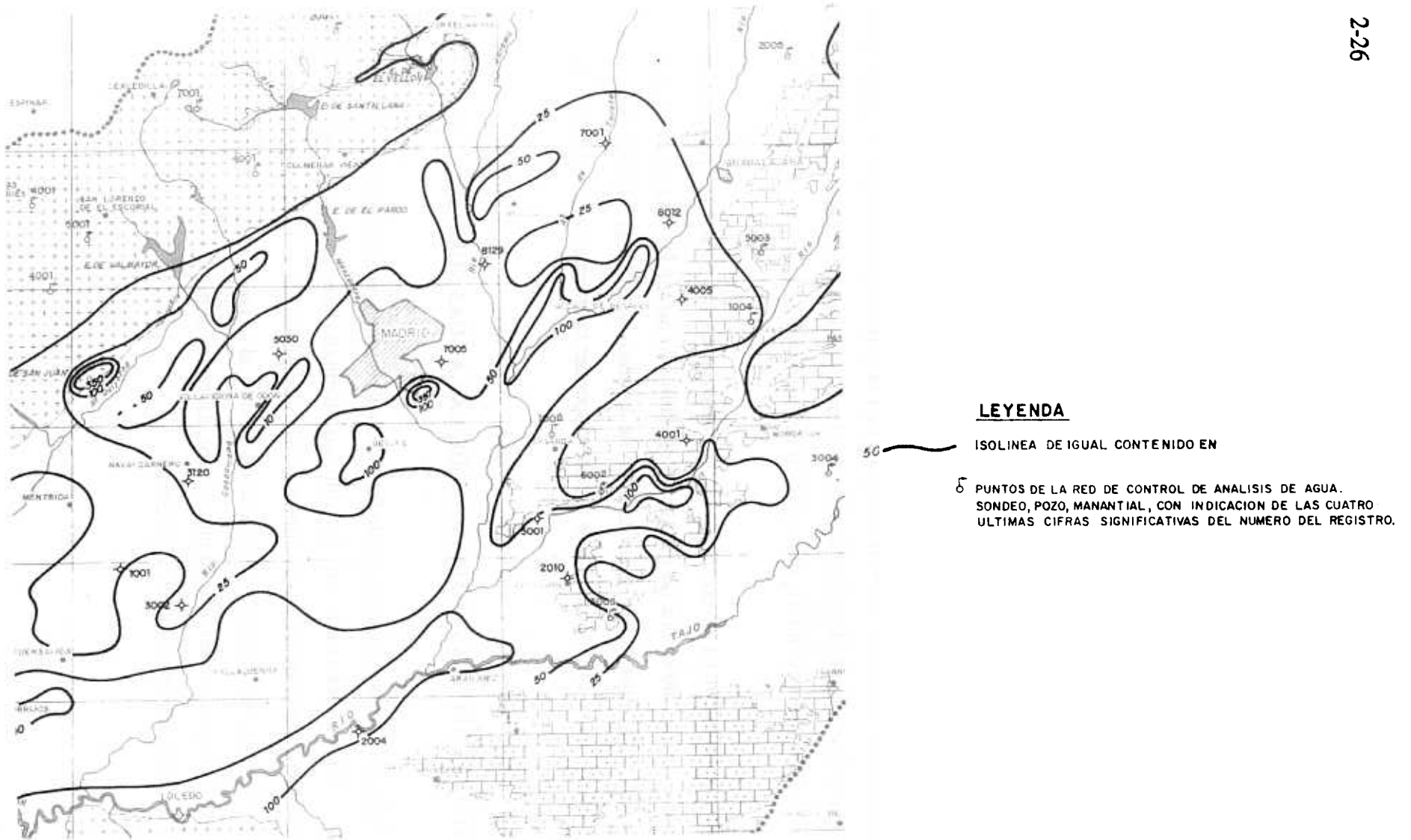


Figura 2-4. Mapa isocloruros en la zona de estudio. (Fuente: IGME, 1984, b)

En las investigaciones hidrogeológicas que se llevaron a cabo en el acuífero terciario detrítico de Madrid durante los años 70 comenzaron a incluirse los primeros datos relativos a contenidos de ^{18}O y D en la molécula de agua, y de ^{14}C en los carbonatos disueltos en ella. Estos trabajos se limitaban prácticamente a la descripción general de los resultados obtenidos.

Sastre (1978) realiza una interpretación preliminar de resultados en la cuenca del Alberche, observando que las aguas más antiguas tenían los valores de ^{18}O más ligeros, lo que relacionó con variaciones climatológicas en el momento de la infiltración. Esta misma interpretación se mantiene en el trabajo de Herráez et al. (1979).

Paralelamente, Gómez Martos (1979) y Gómez Martos et al. (1981), estudian los tiempos de permanencia del agua en el acuífero a partir de la interpretación de los datos de ^{14}C , llegando a resultados semejantes a los que luego obtendrían Llamas y Martínez Alfaro (1981) y Llamas et al. (1982), con modelos de flujo.

En López Vera et al. (1981) se cuestionan las conclusiones anteriormente descritas, ya que consideran que las diferencias entre los valores de ^{18}O y ^{14}C entre las aguas de recarga y las de descarga no son suficientemente significativas desde el punto de vista estadístico para apoyar las hipótesis planteadas.

La discusión continúa con los trabajos de Herráez y Llamas (1982) y Herráez et al. (1983), en los que se publican nuevos datos donde se aprecia que realmente existen diferencias suficientemente significativas de valores según la posición de las muestras dentro del sistema hidrogeológico supuesto.

Según estos autores, mientras que las aguas de infiltración reciente presentan un margen de variación isotópica en $\delta^{18}\text{O}$ cercano a las precipitaciones actuales, hacia los valles los valores son cada vez más negativos (más ligeros). En aguas de recarga, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ oscilan mucho, entre -7.9 y -6.5 ‰ SMOW, mientras que en descarga el intervalo está entre -9 y -7.8 ‰ SMOW. Las diferencias medias son de -1 a -2 ‰ SMOW (Herráez, 1983).

En la interpretación se señala que la posible causa de este hecho está en las variaciones climáticas ocurridas en el pasado durante el momento de la infiltración, y que se relacionan con las glaciaciones que se sucedieron durante el Cuaternario. Según Herráez (1983), las lluvias de entrada estarían en aquella época en valores de -9 ‰ SMOW para el $\delta^{18}\text{O}$ y -62.5 ‰ SMOW para el $\delta^2\text{H}$, lo que indica un clima 5 ó 6 °C más frío que el actual.

En el mapa de la figura 2-5 se representan los valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos por Herráez (1983) en la zona de estudio de esta investigación. Hay que destacar la gran dispersión de valores isotópicos que se observa incluso en muestras geoquímicamente muy similares; ni siquiera en las aguas de recarga existe uniformidad de valores, por la variabilidad de las muestras tanto en profundidad como en altitud y explotación. El acuífero, por su relativamente baja permeabilidad, cabría pensar que amortiguaría estas oscilaciones, pero no se comporta de la manera prevista.

Molina (1989, p. 298 y siguientes) no encuentra una relación clara entre el valor de $\delta^{18}\text{O}$ de una muestra de agua subterránea y la posición dentro del acuífero (recarga/descarga), aunque señala una tendencia a que las aguas geoquímicamente más evolucionadas (especialmente los tipos bicarbonatados sódicos) sean las más ligeras. Interpreta la observación relacionándola con "la mayor probabilidad de que se produzca un intercambio isotópico con los silicatos". Esto provocaría un enriquecimiento de la fase sólida en el isótopo pesado de oxígeno, y por tanto, un empobrecimiento del agua en el mismo.

Esta hipótesis es de interés porque puede dar una nueva perspectiva a la interpretación de observaciones hasta ahora difíciles de explicar. Cuando un mineral primario se altera a una arcilla, el mineral arcilloso se formará en equilibrio isotópico con el agua intersticial, y ésto generalmente causa una deriva del valor de $\delta^{18}\text{O}$ en el agua (Lawrence y Taylor, 1971; Drever, 1982). Esta deriva puede utilizarse incluso para cuantificar la extensión del proceso de alteración que se ha producido. Lawrence et al. (1979) encontraron que el valor de $\delta^{18}\text{O}$ del agua intersticial de sedimentos marinos cerca de la Antártida, disminuía con la profundidad, y mostraron que ésto se debía a la conversión de material volcánico a esmectita.

Sin embargo, la velocidad a la que se producen estos procesos es muy pequeña a bajas

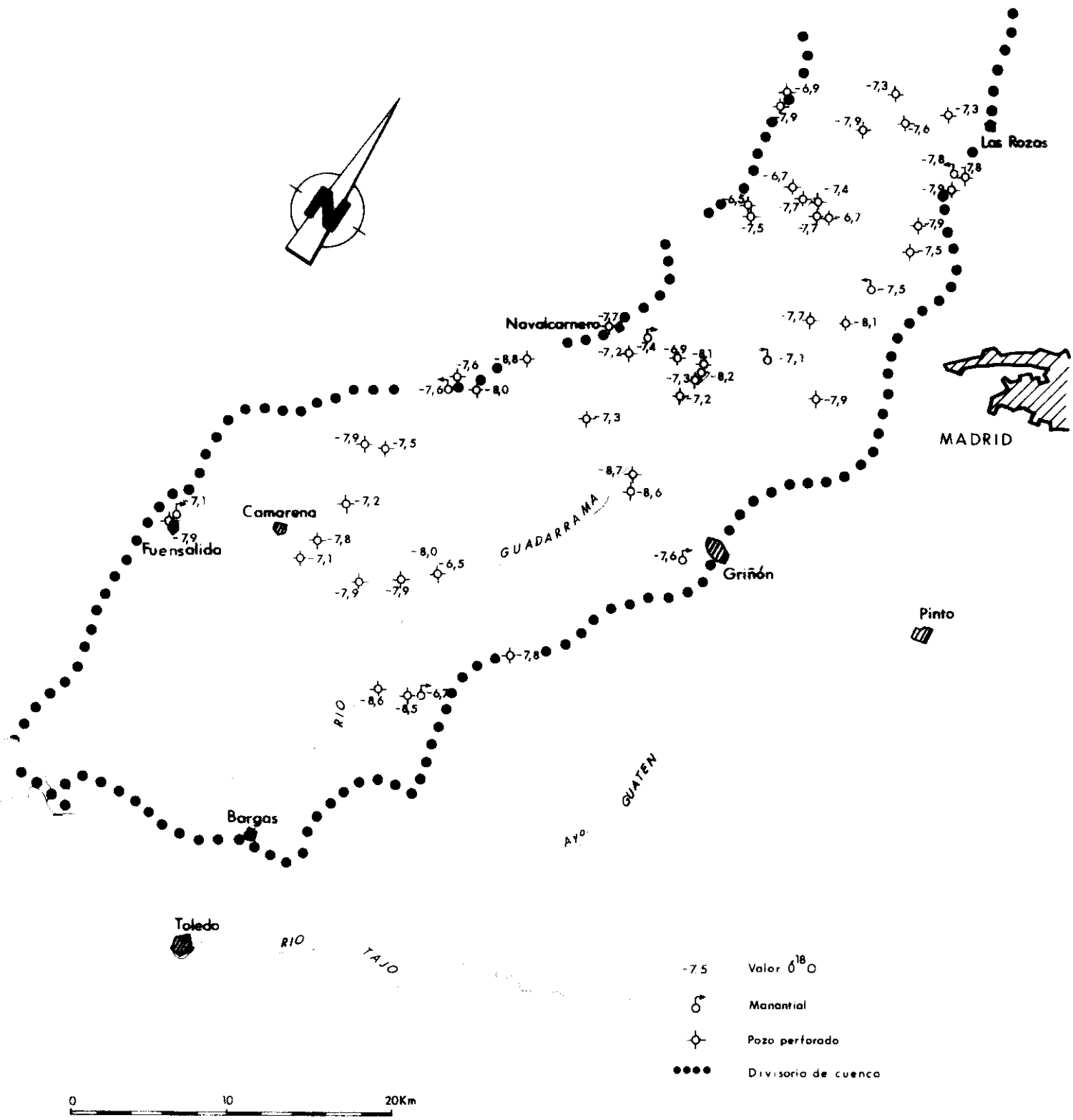


Figura 2-5. Mapa con los valores de $\delta^{18}O$ obtenidos en las aguas subterráneas en el área de estudio (Herráez, 1983)

temperaturas, habiéndose calculado tiempos de semi-reacción del orden de las decenas de miles de años y superiores (Linares, 1987).

Según Molina (1989) estos tiempos son comparables con la edad del agua subterránea calculada para este acuífero, que en los 200 primeros metros de profundidad está comprendida entre varios cientos o pocos miles de años en las áreas de recarga y 100000 años en las zonas de descarga. Esta autora considera que la disminución observada en la relación $\delta^{18}\text{O}$ a medida que el agua está más tiempo en contacto con el acuífero (en profundidad y hacia la descarga), podría explicarse aludiendo al intercambio isotópico entre el agua y las arcillas, proceso que conduce a un agua isotópicamente más ligera en oxígeno.

2.6. CARACTERISTICAS DE LA VEGETACION

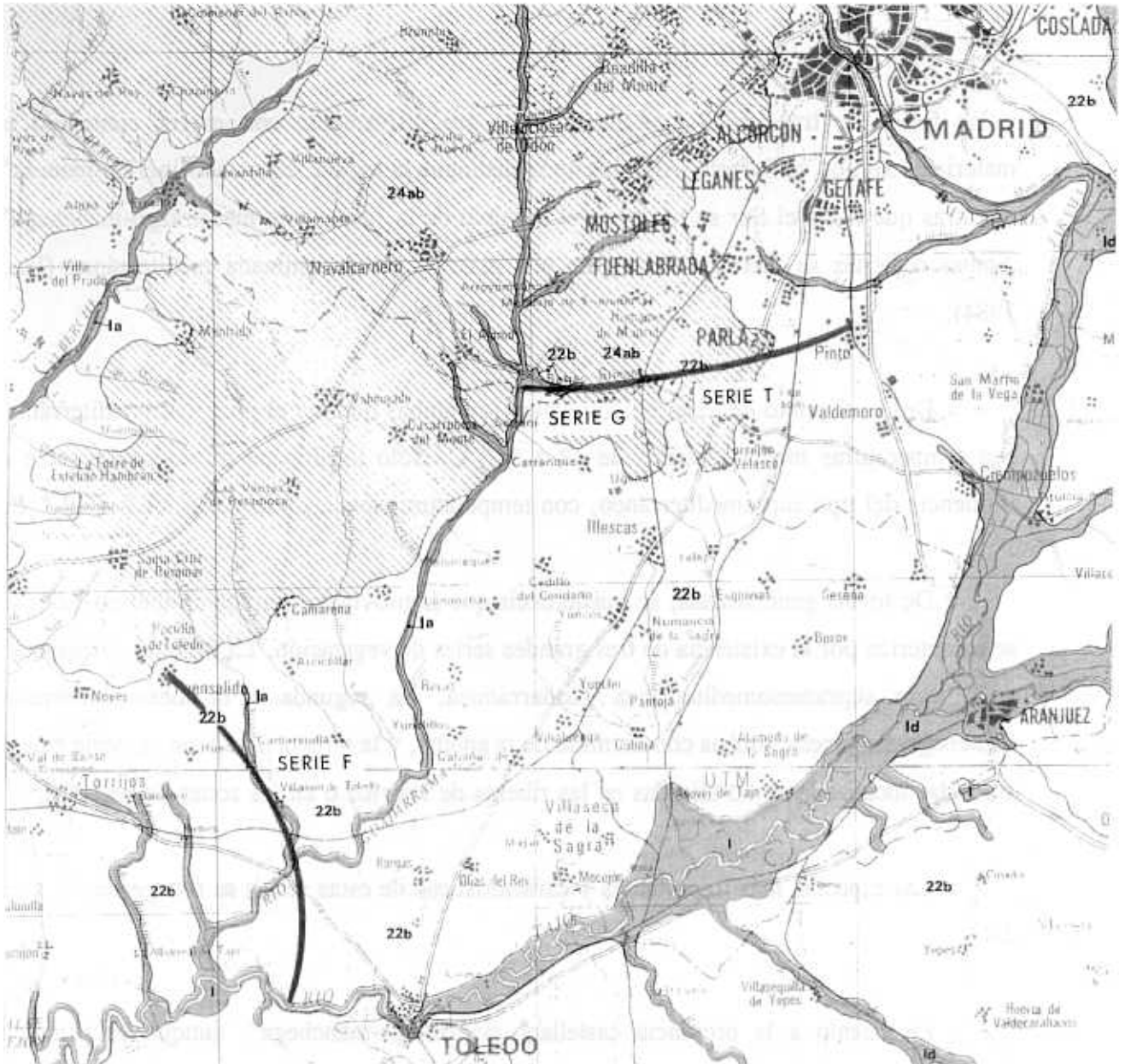
La flora es a menudo un indicador muy preciso de las condiciones geológicas e hidrogeológicas del medio natural, si bien no se puede olvidar la acción humana que homogeneiza y altera el paisaje natural.

La interacción entre la vegetación y el ciclo hidrogenoquímico es apreciable en diferentes aspectos, especialmente durante el tránsito de agua por la zona edáfica. La intensa actividad biológica que existe en este tramo produce una atmósfera local con elevadas P_{CO_2} , además de que puede inducir procesos de oxidoreducción, o una elevada concentración de ácidos orgánicos.

El papel del CO_2 en la química del agua es muy relevante, ya que actúa como agente ácido, verdadero motor de las reacciones de ataque a los minerales.

2.6.1. Descripción general de especies

En el mapa de la figura 2-6 (Rivas-Martínez, 1985) se puede apreciar como en la zona de estudio existe un límite de regiones biogeográficas, que prácticamente se puede asociar a la variación litológica existente entre los materiales areno-arcóscicos del Noroeste



- 22b** Serie mesomediterránea manchega y aragonesa basófila de *Quercus rotundifolia* o encina. (*Bupleuro rigidi-Querceto rotundifoliae sigmetum*) VP, encinares.
- 24ab** Serie supra-mesomediterránea guadarrámica, ibérico-soriana, celtibérico-alcarreña y leonesa silicícola de *Quercus rotundifolia* o encina. (*Junipero oxycedri-Querceto rotundifoliae sigmetum*) VP, encinares.
- 1a** Geomacroserie riparia silicifila mediterráneo-iberoatlántica (Alisedas).
- 1b** Geoserie riparia silicifila supramediterránea carpetana (Fresnedas).
- 1c** Geomacroserie riparia basófila mediterránea (Olmedas)
- Faciación mesomediterránea con *Retama sphaerocarpa*.
- 24c** Serie mesomediterránea luso-extremadurenses silicícola de *Quercus rotundifolia* o encina. (*Pyro bourgaeanae-Querceto rotundifoliae sigmetum*) VP, encinares.

Figura 2-6. Mapa de vegetación del área de estudio (Rivas-Martínez, 1985)

y las facies de transición, más arcillosas y progresivamente con mayor contenido en materiales salinos, al Sureste. Al noroeste se distingue la región "carpetano-ibérico-leonesa", mientras que hacia el Sur se reconoce el dominio de la "castellano-maestrazgo-manchea". Ambas regiones se incluyen dentro de una más amplia denominada mediterránea (Izco, 1984).

Desde el punto de vista nbioclimático, en ambas domina el piso mesomediterráneo, con temperaturas medias anuales de 12 a 16 °C. Sólo localmente puede reconocerse la influencia del tipo supramediterráneo, con temperaturas medias más bajas, de 8 a 12 ° C.

De forma generalizada, se puede decir que la provincia "carpetano-ibérico-leonesa" se caracteriza por la existencia de tres grandes series de vegetación. La primera corresponde a la serie supramesomediterránea guadarrámica. La segunda a la mesomediterránea manchega-aragonesa, ambas con dominio de la encina, y la tercera a la geomegaserie riparia silicífila, localizada como alisedas en las riberas de los ríos o en las zonas de regadío.

Las especies más importantes y características de estas series se recogen en la tabla 2-4.

En cuanto a la provincia castellano-maestrazgo-manchea", aunque en principio pueden existir las mismas tres series de vegetación que las antes descritas, existe una clara hegemonía de la serie mesomediterránea manchega-aragonesa. Asimismo también aparece representada la vegetación riparia propia de las orillas de los ríos, en este caso, del río Tajo.

2.6.2. Tipo de metabolismo vegetal

En la fotosíntesis la luz tiene la misión de preparar la reacción de fijación del CO₂ mediante equivalentes reductores y ATP. Para el proceso mismo de fijación y reducción del CO₂ la luz no es estrictamente necesaria. Estas reacciones se denominan "reacciones oscuras" (Strasburger, 1988).

Esta fase del metabolismo vegetal se realiza por diferentes mecanismos bioquímicos

Tabla 2-4.- Principales especies vegetales en el área

SERIE SUPRAMESOMEDITERRANEA GUADARRAMICA	SERIE MESOMEDITERRANEA MANCHEGA-ARAGONESA	GEOMEGASERIE RIPARIA SILICIFILA
<p>Arbol dominante: <u><i>Quercus rotundifolia</i></u></p> <p>Especies de bosque: <u><i>Quercus rotundifolia</i></u> <u><i>Juniperus oxycedrus</i></u> <u><i>Lonicera etrusca</i></u> <u><i>Paeonia brotero</i></u></p> <p>Especies de matorral denso: <u><i>Cytisus seoparius</i></u> <u><i>Retama sphaerocarpa</i></u> <u><i>Genista cinerascens</i></u> <u><i>Adenocarpus aureus</i></u></p> <p>Especies de matorral degradado: <u><i>Cistus ladanifer</i></u> <u><i>Lavandula pedunculata</i></u> <u><i>Rosmarinus officinalis</i></u> <u><i>Helichrysum serotinum</i></u></p> <p>Especies en pastizales: <u><i>Stipa gigantea</i></u> <u><i>Agrostis castellana</i></u> <u><i>Poa bulbosa</i></u></p>	<p>Arbol dominante: <u><i>Quercus rotundifolia</i></u></p> <p>Especies de bosque: <u><i>Quercus rotundifolia</i></u> <u><i>Bupleurum rigidum</i></u> <u><i>Teocrium pinnatifidum</i></u> <u><i>Thalictrum tuberosum</i></u></p> <p>Especies de matorral denso: <u><i>Quercus coccifera</i></u> <u><i>Rhamnus lycioides</i></u> <u><i>Jasminum fruticans</i></u></p> <p>Especies de matorral degradado: <u><i>Genista scorpius</i></u> <u><i>Teucrium capitatum</i></u> <u><i>Lavandula latifolia</i></u> <u><i>Helianthemum rubellum</i></u></p> <p>Especies en pastizales: <u><i>Stipa tenacissima</i></u> <u><i>Brachypodium ramosum</i></u> <u><i>Brachypodium distachyon</i></u></p>	<p><u><i>Alnus glutinosa</i></u></p> <p><u><i>Fraxinus angustifolia</i></u></p> <p><u><i>Corylus avellana</i></u></p> <p><u><i>Celtis australis</i></u></p> <p><u><i>Clematis</i></u> <u><i>campaniflora</i></u></p> <p><u><i>Pryopteris affinis</i></u> <u><i>subsp. borrieri</i></u></p> <p><u><i>Osmunda regalis</i></u></p>

de gran complejidad: carboxilación, reducción, regeneración del aceptador, etc. Hay dos formas principales de realizar esta fijación, la vía C_3 y la C_4 , aunque también existen formas híbridas entre ambas, tipo CAM (Crassulacean Acid Metabolism) (Alberts et al. 1989).

Las plantas no asimilan los isótopos del C de la misma manera, sino que discriminan a los más pesados. Las plantas C_3 discriminan al ^{13}C en mayor medida que las C_4 . En consecuencia, los compuestos de las plantas C_4 contienen mayores cantidades de ^{13}C (son más "pesadas") que las plantas C_3 . Los valores de $\delta^{13}C$ para las plantas C_3 son de unos -27 a -25 ‰ y los de las C_4 de -15 a -11 ‰ (Raven et al., 1991).

En el área de estudio, las especies identificadas son todas de tipo C_3 (Márquez, J., Fac. Farmacia, U.Barcelona, comunicación personal). Esto no excluye la existencia de especies (fanerógamas, crasuláceas, etc.) que puedan desarrollar metabolismo de tipo C_4 , pero ésto puede considerarse anecdótico a nivel global.

Esta información es muy importante en el proceso de modelización hidrogeoquímica (ver apartados 7 a 9), ya que permite caracterizar el valor de entrada $\delta^{13}C_{CO_2}$, de gran utilidad en la interpretación de los valores de $\delta^{13}C$ observados en las aguas de infiltración y recarga.

Se puede considerar por tanto el valor más probable del $\delta^{13}C$ aportado por la vegetación con un valor entre -27 a -25 ‰.

3. MODELOS GEOQUIMICOS EN LA SIMULACION DE REACCIONES

La simulación del movimiento de las distintas especies químicas presentes en un sistema de aguas subterráneas tiene como finalidad primordial la predicción del mecanismo de transporte de los solutos y su aplicación en la evaluación de los efectos de dichos solutos en las variaciones de la calidad del agua.

El alcance de las predicciones de un modelo depende de su capacidad para reflejar el comportamiento del sistema. Para lograr una simulación satisfactoria es necesario, por una parte, considerar todos los fenómenos que afectan al transporte de las especies presentes en el agua y, por otra, desarrollar modelos teóricos que puedan plasmarse en ecuaciones que los puedan describir.

Cuando en la interacción roca-agua sólo se movilizan pequeñas transferencias de materia, las alteraciones producidas son muy difíciles de observar en la fase mineral, pero casi siempre son detectables en el agua. El agua puede considerarse un vector de mayor sensibilidad que la roca para reconstruir la evolución geoquímica de un sistema (Fritz, 1981).

No obstante, una muestra acuosa de cierto grado de evolución responde a una superposición compleja de diferentes transferencias de masa, difíciles de aislar y cuantificar. Por ésto, cualquier información adicional sobre las alteraciones del estado sólido es de gran utilidad en un proceso de interpretación general.

La ecuación que describe el proceso de transporte de solutos en agua por vía disuelta es muy compleja y abarca a) por una parte, los dos términos que definen el movimiento en sí de las especies en el agua (advección, dispersión, etc.) y b) por otra, un miembro en el que se engloban las reacciones químicas que provocan transferencia de materia entre el agua y la roca (factor fuente/sumidero).

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -v_i \frac{\partial C_k}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} (D_{ij} \frac{\partial C_k}{\partial x_j}) + Q_k$$

i,j: 1,2,3

- C_k = concentración de la sustancia k en el seno del fluido
 x_i = coordenada en la dirección i
 v_i = componente de la velocidad del fluido en la dirección i
 D_{ij} = componente i,j del tensor de dispersión en el seno del fluido
 Q_k = término fuente o sumidero de la sustancia k, por unidad de volumen de fluido
t = tiempo

Los intentos de modelización han abordado por separado estas dos dimensiones del proceso:

- Los modelos de transporte se desarrollan a partir de modelos de flujo, a los que se acopla cierta información hidroquímica, estudiando los factores inherentes al movimiento de solutos, como la advección, dispersión, difusión, retardo, etc.

Posteriormente se han incorporado aproximaciones cinéticas para simular procesos físico-químicos. En la actualidad las simulaciones logran reproducir situaciones cada vez más complejas.

- Los modelos de reacción se centran en los complicados procesos de transferencia de materia. En general, se basan en la hipótesis de que existe equilibrio químico total o parcial. La evolución entre un estado y otro, según este modelo teórico, supone el paso por una serie de situaciones intermedias en las que se alcanzan equilibrios locales.

La ventaja de la suposición de equilibrio local estriba en la posibilidad de cuantificar todas las interacciones fisicoquímicas que tienen lugar en el sistema mediante la aplicación de principios termodinámicos, de enorme potencia y desarrollo (Stumm y

Morgan, 1981).

De forma estricta, sólo pueden aplicarse modelos de reacción en medios hidrogeológicos en los que los cambios inducidos por el movimiento del agua son despreciables comparados a los provocados por las reacciones químicas (Marzal, 1992).

Un factor de importancia crucial en el desarrollo de reacciones es el cinético. En especial, en medios en los que las presiones y temperaturas no son muy elevadas como en este caso, las velocidades de reacción pueden ser extremadamente lentas, aunque esten muy favorecidas energéticamente, y no llegan al equilibrio más que en situaciones muy evolucionadas. Sin embargo, hasta hoy no se ha desarrollado un marco teórico conceptual que pueda aplicarse de manera práctica a cualquier situación.

En la presente investigación, los altos tiempos de residencia del agua en el acuífero terciario detrítico de Madrid, hacen que se pueda suponer la existencia de estados intermedios en los que la hipótesis de equilibrio local sea aceptable. En cualquier caso la metodología de los modelos de reacción puede utilizarse de manera que permita identificar efectos cinéticos.

Por otra parte, se han tratado de construir modelos de reacción generalizados, que pueda explicar la evolución química común a una zona significativamente amplia. Como ya se ha comentado, existe una clara variación regional en las condiciones litológicas de la formación acuífera, por lo que es necesario considerar en la modelización cada unidad de manera individual revisando todos los factores distintivos (hidrogeológicos, termodinámicos, mineralógicos, cinéticos, etc.).

En un proceso de modelización geoquímica se trata de determinar: 1) qué reacciones han ocurrido 2) en qué extensión se han producido 3) las condiciones bajo las que se han desarrollado y 4) cómo cambia la calidad del agua y la mineralogía de la roca como respuesta a los procesos naturales y a las perturbaciones del sistema (Plummer et al., 1982).

Lo primero de todo, y puesto que no tiene sentido modelizar cambios en la composición química de un agua entre dos puntos no relacionados, se requiere un detallado

conocimiento del sistema de flujo, antes del desarrollo del modelo (Plummer, 1984).

Existen dos tipos de planteamiento conceptual para llevar a cabo un modelo de reacción, se denominan métodos inverso y directo. El método inverso trata de encontrar un grupo de reacciones de transferencia de masas netas que satisfagan los criterios de balance de masas, utilizando los datos hidroquímicos disponibles. El método directo intenta dar una predicción "a priori" de la composición química del agua, así como de las reacciones que pueden ser probables en un cierto sistema hipotético.

En la modelización de reacciones en sistemas regionales de aguas subterráneas, donde existen buenos datos hidrogeológicos, la mayoría de la información sobre reacciones se logra a través del método inverso, ésto es, con el uso combinado de balances de masa y cálculos de especiación. Una vez que se define la transferencia de masa neta por este método, es útil tratar el modelo de reacción derivado con el método directo, variando las velocidades relativas de reacción irreversibles para examinar las posibles variaciones en el camino de reacción (Plummer, 1984).

El problema es que generalmente, no se tienen detalles suficientes ni de hidrogeología ni de hidroquímica para poder resolver el problema con fiabilidad, y se ha de recurrir a aproximaciones más o menos bien fundamentadas.

Muchos autores han desarrollado el planteamiento inverso en formaciones fundamentalmente carbonatadas (Jacobson y Langmuir, 1970, 1974; Plummer, 1977; Plummer y Back, 1980, etc.) y en formaciones silicatadas con bajos contenidos en carbonatos (Kenoyer, 1986; Paces, 1983; Nesbitt y Young, 1984; Kenoyer y Bowser, 1992).

El método directo tiene quizá su valor más apreciable en la "exploración" de situaciones hipotéticas o sistemas aún no estudiados. Por ejemplo, en los estudios de Fritz (1981) se realiza una predicción muy interesante sobre los procesos de meteorización y diagénesis, ensayando con distintos tipos de roca madre y en diversas circunstancias de presión y temperatura.

Palmer y Cherry (1984) también utilizan este planteamiento para demostrar la importancia de factores como la P_{CO_2} inicial del suelo, la temperatura, presión y secuencia de encuentro del agua con diferentes fases minerales, en la evolución de aguas subterráneas en formaciones sedimentarias.

Un modelo químico, una vez desarrollado, puede utilizarse para comprobar y refinar aspectos del modelo hidrogeológico tales como el cálculo de velocidades de flujo (Back et al., 1983) y la permeabilidad intrínseca de la litología (Konikow, 1984; Back et al., 1984) a partir de una corrección más adecuada de los datos de ^{14}C y la cuantificación de la mezcla vertical a través de la interpretación de la química del agua.

Como se ha comentado, la modelización geoquímica de reacciones en un sistema de aguas subterráneas es principalmente un proceso conceptual, pero se facilita por tres tipos de cálculo 1) cálculos de especiación 2) cálculos de balance de masas y 3) cálculos de transferencia de masas y caminos de reacción.

3.1. CALCULOS DE ESPECIACION

Los cálculos de especiación se basan en la consideración de que una solución acuosa es un sistema estático en equilibrio termodinámico, por lo que, a partir de su composición química, se puede realizar un diagnóstico sobre su estado en el equilibrio.

Para efectuar los cálculos, se necesita una base de constantes termodinámicas lo más coherente posible con el medio natural que se desea estudiar. Esto incluye valores de la energía libre de Gibbs (G), su función de dependencia con la temperatura, así como información sobre constantes de reacción. Con el concepto de energía libre se puede predecir el estado energético más estable y caracterizar la dirección y extensión de un proceso que tiende al equilibrio (Stumm y Morgan, 1981).

La distribución de especies en solución se resuelve mediante un modelo acuoso utilizando las ecuaciones de acción de masas y balance de masas (Truesdell y Jones, 1974).

A partir de la distribución calculada de especies (corregida a actividades iónicas individuales), se puede calcular la presión parcial de gases en el equilibrio, así como el estado de saturación de la solución con respecto a distintas fases minerales. El estado de saturación se define generalmente en términos de índice de saturación, IS,

$$IS = \log PAI/K ,$$

donde PAI representa el Producto de Actividad Iónica de la reacción agua-mineral y K es la constante de equilibrio (el valor del PAI que se observa en el equilibrio), que depende de la temperatura.

Así definido, el IS es cero si el mineral está en equilibrio con una solución acuosa, menor de cero si la solución está subsaturada (el mineral tenderá a disolverse) y mayor que cero para soluciones sobresaturadas (el mineral tenderá a precipitarse).

Existe también la posibilidad de utilizar diagramas de fases para representar campos de estabilidad de distintos minerales según las concentraciones iónicas presentes en el medio acuoso. Se utilizan por su rapidez y fácil visualización, pero sus resultados sólo son orientativos (Garrels, 1984; Droubi et al., 1976; Jones y Galán, 1988; etc.).

Se debe tener precaución al interpretar los cálculos del IS, porque dependen del modelo teórico que se esté considerando y de los datos termodinámicos seleccionados (Nordstrom et al., 1990). Se debe evaluar la exactitud y generalidad de las constantes de pares iónicos, la validez de la teoría aplicada al cálculo de coeficientes de actividad y las indeterminaciones de las constantes de equilibrio para poder estimar los errores asociados a los cálculos de especiación.

Los cálculos de especiación proporcionan información de gran utilidad para la aplicación posterior de balances de masa. Por una parte, informan de los índices de saturación de distintos minerales presentes en el sistema, y por otra, estiman la masa total de elementos no determinados de manera analítica (P_{CO_2} , P_{O_2}). Así mismo, son de gran utilidad para evaluar el estado redox de la solución.

Hay ocasiones en las que no se dispone de suficiente información analítica como para definir el grado de saturación de un agua respecto a los minerales con los que reacciona. La información es entonces insuficiente para realizar los cálculos de especiación adecuados. Por ejemplo, es frecuente el problema de un agua que reacciona con silicatos aluminicos, pero donde no se ha analizado la concentración de aluminio en solución. Este caso se suele abordar considerando que el aluminio tienen una clara tendencia a permanecer en fase sólida y no movilizarse, por lo que se asume que la variación de su concentración en el agua es prácticamente cero.

No hay que olvidar que esta metodología tiene unas limitaciones intrínsecas. En muchos casos no se conocen siquiera las fases minerales presentes en el medio, o no se puede establecer una estequiometría definida o la forma cristalina en que aparecen. Esto es especialmente evidente en el caso de los minerales de la arcilla, de composición variable y con características de verdaderas soluciones sólidas. Las constantes de equilibrio dependen para una misma fase mineral de su grado de cristalinidad, tamaño de cristal, etc., es decir, de su estructura interna, consideraciones que difícilmente se pueden estimar en un modelo de especiación standard (May et al., 1986).

Un modelo de este tipo tampoco considera las energías de superficie en la fase sólida, de manera que no distingue la diferencia de reactividad química entre un material fino y uno grueso (Langmuir, 1971). Tampoco considera condiciones de no equilibrio causadas por efectos cinéticos (Matthess, 1982), ni la implicación de la materia orgánica en la activación de reacciones, etc.

Todas estas limitaciones deben tenerse en cuenta a la hora de interpretar los resultados obtenidos.

Hay un buen número de programas de ordenador que realizan cálculos de especiación de aguas naturales como son SOLMNEQ (Kharaka y Barnes, 1973), WATEQ (Truesdell y Jones, 1974), WATEQF (Plummer et al., 1976), WATSPEC (Wigley, 1977), WATEQ2 (Ball et al., 1979), EQ3 (Wolery, 1979), EQUIL (Fritz, 1981), etc. Aunque son similares de planteamiento, las bases de datos que manejan y el modelo teórico que desarrollan son

diferentes, por lo que los resultados no son idénticos. En Nordstrom et al. (1979) se realiza una interesante comparación entre los códigos numéricos más utilizados.

En esta investigación se ha utilizado principalmente el modelo geoquímico WATEQF (Plummer et al., 1976), que está especialmente diseñado para describir las relaciones entre silicatos y las soluciones intersticiales, en su versión actualizada WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991).

3.2. METODO DE BALANCE DE MASAS

Si el cambio en la composición entre unos puntos inicial y final de un sistema hidrogeológico puede atribuirse únicamente a efectos de las reacciones químicas producidas, los cambios netos totales pueden cuantificarse por medio de balance de masas.

Más aún, si el sistema se encuentra en un estado estacionario, es decir, la composición de la solución permanece constante con el tiempo en una determinada posición, y se conoce la transferencia de masa y los tiempos de flujo entre los puntos inicial y final, entonces se pueden calcular las velocidades medias de las reacciones netas. Por tanto, de la manera más elemental, se puede abordar el problema cinético, y se puede describir la dinámica de algunos procesos (Plummer y Back, 1980).

Para aplicarlos se necesita, por una parte, conocer la calidad del agua en dos puntos relacionados por el sistema de flujo, y por otra, las fases minerales presentes en la matriz sólida.

Una de las principales limitaciones de la aplicación de balances de masa es que el número máximo de minerales que pueden considerarse debe ser igual al número de especies en solución consideradas. Esta restricción sólo refleja la condición matemática de que el número de ecuaciones planteadas debe ser igual al número de incógnitas. Incluso aunque se conozca que un cierto mineral pueda tener una estequiometría muy variable, es necesario considerar una única composición "ideal". Otro requerimiento matemático se refiere a que

una ecuación no debe ser linealmente dependiente de otra, lo que físicamente implica no violar la regla de las fases (Parkhurst et al., 1982).

Esta restricción es de importancia, ya que no corresponde con lo que sucede en la naturaleza, donde el número de variables y fases es múltiple y puede o no coincidir.

Además de los problemas relativos a la estequiometría, la validez de los coeficientes de reacción obtenidos por balance de masa depende significativamente de la exactitud analítica de los resultados. Cualquier error en el análisis de las aguas inicial y final utilizado en el cálculo introduce indeterminaciones en los valores de los coeficientes de reacción.

Como no hay restricciones termodinámicas ni cinéticas en el proceso, la asignación del signo + o - al incremento de la fase mineral sólo responde a la solución matemática de un sistema de ecuaciones. De esta manera, pueden generarse soluciones válidas en condiciones de no equilibrio, ésto es, pueden contemplarse posibilidades que un modelo termodinámico no podría admitir.

Si se pueden asumir condiciones de equilibrio o cuasi-equilibrio, es conveniente integrar los resultados obtenidos con la información de los cálculos de especiación/solubilidad con el fin de evitar incoherencias desde el punto de vista energético.

En los modelos de balances de masa basados en datos analíticos insuficientes para definir estados de saturación respecto a fases minerales de importancia en el medio, es más difícil comprobar si existen incongruencias termodinámicas. Sin embargo, con un análisis cuidadoso de los cálculos de solubilidad posibles, se puede especular sobre la posibilidad termodinámica de que una reacción definida por balance de masas sea posible, aunque se tenga insuficiente información química (Plummer, 1984).

Esta técnica de balance de masas es muy familiar para los geoquímicos que estudian la evolución de las aguas subterráneas y consiguientemente de la matriz sólida (Mackenzie y Garrels, 1966; Garrels y Mackenzie, 1967; Garrels, 1967; Cleaves et al., 1970).

Mercado y Billings (1975) reconocieron la posibilidad de utilizar esta metodología en conjunto con otras consideraciones hidrogeológicas, para estimar velocidades de reacción. La idea se ha perfeccionado progresivamente incorporando consideraciones teóricas (Palciauskas y Domenico, 1976), información termodinámica (Back y Cherry, 1976) e información isotópica (Plummer y Back, 1980).

Uno de los primeros programas para resolver este tipo de problemas de manera automática fue el programa BALANCE (Parkhurst et al., 1982). Su formulación es muy sencilla, únicamente plantea y resuelve matemáticamente un sistema de ecuaciones lineales simultáneas. Posteriormente el programa NETPATH (Plummer et al., 1991) refinó el método aplicado, ampliando la posibilidad de que el programa combine múltiples fases en las ecuaciones planteadas e incorporando las restricciones termodinámicas existentes. Este programa también tiene capacidad de realizar cálculos isotópicos, tanto de balance como de fraccionamiento isotópico.

3.3. MODELOS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y CAMINO DE REACCION

Se incluye bajo la definición de transferencia de masas todos los modelos que puedan recalcular la distribución de especies en respuesta a cambios en la composición, temperatura o presión de un fluido. Estos cálculos se basan en un modelo termodinámico del sistema agua-mineral y están sujetos a las mismas incertidumbres que los cálculos de especiación de los que depende.

Los cálculos de transferencia de masa predicen cuál será la composición de una solución acuosa y las cantidades de minerales transferidos a las fases acuosa, gas o sólida si un determinado grupo de reacciones irreversibles tienen lugar y/o existen controles termodinámicos de la composición en la solución (Plummer, 1984).

Las reacciones de transferencia de masa generalmente se siguen por medio de la variable "progreso de la reacción" . Por el momento, hasta que los modelos geoquímicos no puedan incluir información sobre tiempos de permanencia y se ajusten a modelos de flujo,

no es posible utilizar tiempo o distancia como la variable "progreso de la reacción", y generalmente se define en función de la aparición de un producto o disminución de un reactivo.

Entre las reacciones irreversibles típicas en sistemas de aguas subterráneas está la disolución lenta de uno o más minerales que no alcanzan el equilibrio en la escala de tiempos hidrogeológica. En general, puede incluirse cualquier proceso físico-químico que cambie de manera irreversible las masas de los componentes en solución. En este punto hay una cierta posibilidad de *modelizar reacciones controladas cinéticamente*.

Como en el caso del método de balance de masa, las fases consideradas en las simulaciones de transferencia de masa deben estar limitadas a un grupo de fases probables. Además, si se produce más de una reacción irreversible, el número posible de caminos de reacción que podrían calcularse es *ilimitado debido al número ilimitado de perturbaciones que se deberían considerar en las velocidades relativas de cada proceso*.

Una ventaja importante en los cálculos de transferencia de masas es la posibilidad de tratar con fases minerales de composición variable, que en los cálculos de balance de masa están limitados por el número total de fases a considerar.

No hay garantía de que una simulación de transferencia de masa arbitraria pueda predecir la composición observada en el agua final. Sólo cuando la transferencia de masas neta es idéntica a la calculada por balance de masas, la simulación encaja con las observaciones experimentales realizadas.

Por tanto, una manera de restringir una simulación de transferencia de masa que reproduzca un determinado agua final, es comenzar con la composición exacta de la solución inicial y luego utilizar reacciones irreversibles para añadir o sustraer las masas netas exactas de fases calculadas por balance de masas. Sin embargo, no se consigue ninguna información termodinámica nueva respecto a los cálculos de balance de masa y de especiación.

De forma alternativa, las simulaciones pueden incorporar condiciones de equilibrio

(real o aparente), además de una o más reacciones irreversibles. Una vez que se alcanza un estado de saturación determinado (de acuerdo con las observaciones de campo) en una simulación, el criterio termodinámico aparente se mantiene mientras la reacción irreversible continúa.

Un camino de reacción calculado de este modo puede reproducir o no el agua final observada. Si lo hace, entonces se ha encontrado una posibilidad termodinámicamente válida. Hay veces que no se puede llegar a este resultado, ya que no se conocen suficientes parámetros de importancia como velocidades de reacción relativas, variaciones de temperatura, secuencia de encuentro de distintas fases, etc. Especialmente importante es la secuencia con la que se producen las reacciones. Esto obliga a un conocimiento muy detallado de cómo evoluciona un sistema químico. Es importante saber si un agua ha disuelto primero calcita y luego ha atacado silicatos, o si ha sucedido a la inversa. El resultado final será muy diferente (Freeze y Cherry, 1979).

Algunos de los usos más importantes de esos cálculos de camino de reacción están en 1) comprobar la posibilidad termodinámica de que ocurra un modelo de reacción propuesto mediante balance de masas, 2) estimar la transferencia de masa y la composición del agua a lo largo de líneas de flujo intermedias a dos términos conocidos y 3) calcular "a priori" las reacciones hipotéticas que pueden darse en un determinado medio, es decir plantear el "método directo" (Plummer, 1984).

El uso quizá más comunmente utilizado para este tipo de modelos es el último: la resolución del método directo de predicción de caminos de reacción hipotéticos en sistemas no conocidos (Fritz, 1981; Palmer y Cherry, 1984; etc.).

Debido a la complejidad de los cálculos requeridos en la simulación de la evolución química de un sistema roca-agua en reacción, es necesaria la utilización de códigos de ordenador como PATH I (Helgeson et al., 1971), que fue el pionero, PHREEQE (Parkhurst et al., 1980), EQ3/6 (Wolery, 1979) o DISSOL (Fritz, 1981).

En esta investigación se ha utilizado la última versión del programa PHREEQE

efectuado por Tisaranni y Glynn (1990) que es capaz de calcular caminos de reacción a partir de las especificaciones del usuario sobre cualquier equilibrio mineral. La principal diferencia entre este código y otros como EQ3/6 (Wolery, 1979), es que PHREEQE soluciona el problema sólo en los puntos requeridos por el usuario, dentro del progreso de la reacción. Este planteamiento es más eficiente en cálculo, y emplea menor tiempo que el método de incrementos utilizado por EQ3/6, sin embargo, requiere una definición excepcionalmente buena de los caminos de reacción posibles, tanto en lo relativo a reacciones como en los controles termodinámicos que puedan estar actuando.

Respecto al código original, la nueva versión PHREEQE tiene varias mejoras, algunas sólo en el problema práctico de utilización en ordenadores compatibles, y otras, como la actualización de la base de datos termodinámica, que hacen más potente su aplicación a casos reales.

PHREEQE es un programa muy versátil, en el que se pueden utilizar opciones desde muy simples, como cálculos de especiación/solubilidad, hasta muy complicadas, en las que se incluyen reacciones redox, evolución de sistemas silicatados según diferentes pasos en equilibrio, etc.

El manejo de las opciones de modelización y de la entrada de datos en este programa es muy complejo, por lo que se ha creado un programa que facilita estas operaciones, el PHRQINPT (Flemming y Plummer, 1983) que también se ha utilizado en la presente investigación.

3.4. UTILIZACION DEL ^{13}C EN LOS ESTUDIOS DE TRANSFERENCIA DE MASA

La geoquímica isotópica proporciona una valiosa información adicional para comprobar modelos de reacción y transferencia de masa en sistemas acuosos. La mayoría de los procesos de modelización obtienen soluciones múltiples e indeterminadas, por lo que requieren un método de comprobación independiente que permita concluir qué soluciones pueden ser más probables.

Aunque de manera teórica, los isótopos del agua, deuterio y oxígeno-18, podrían utilizarse como trazadores de reacción, hay diferentes motivos que dificultan su uso. En primer lugar, es difícil realizar un balance completo de fuentes y sumideros de oxígeno y de hidrógeno en el medio acuoso. Por otra parte, muchas reacciones relacionadas con estos isótopos tienen una cinética lenta (sólo se alcanza el equilibrio con tiempos de reacción elevados) y las variaciones isotópicas que se producen son pequeñas.

Los isótopos más utilizados en los procesos de modelización de reacciones son los del carbono, por la importancia clave del equilibrio carbonatado en los sistemas acuosos naturales. En particular, la relación entre el isótopo predominante, ^{12}C , y el minoritario, ^{13}C , es la de mayor interés para poder controlar las modificaciones del sistema carbonatado. Los valores de ^{13}C se expresan en notación delta, y en unidades de partes por mil (‰). El valor delta se define como

$$\delta = \left(\frac{R_i}{R_{standard}} - 1 \right) * 1000$$

donde R es la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, en la especie o fase i, o en el standard, en este caso PDB, carbonato derivado del rostrum de una *Belleminitella* americana de la Formación Pee Dee del Cretácico Superior (Fritz y Fontes, 1986).

Diversos autores (Stumm y Morgan, 1981; Salomons y Mook, 1986; Wigley et al., 1978; etc.) han venido desarrollando un amplio marco teórico que permite relacionar los cambios en la composición isotópica de las especies carbonatadas con los procesos y reacciones que tienen lugar en el sistema acuoso. En definitiva, la información isotópica puede ayudar a identificar la estequiometría de las reacciones químicas involucradas.

El planteamiento de las ecuaciones isotópicas es un valioso punto de partida en la aplicación del "método inverso" : conociendo datos químicos e isotópicos se comprueba la validez de las reacciones de transferencia de masas propuestas y se eliminan las alternativas inconsistentes con las observaciones (Wigley et al., 1978).

Para conocer la evolución de los isótopos del carbono en las aguas naturales, se deben poder cuantificar, por una parte los efectos producidos por las diferentes composiciones isotópicas de las fuentes de carbono que se incorporan al sistema, y por otra, los fraccionamientos que se producen entre las fases sólida, gas y acuosa involucradas. Wigley et al. (1978) demuestran que puede aceptarse en la gran mayoría de los casos, la consideración de que los cambios isotópicos están determinados principalmente por los dos factores anteriores, independientemente de los caminos de reacción que se hayan producido.

En los medios naturales, las diferencias de composición isotópica entre las fuentes de carbono que intervienen en el medio son suficientemente significativas como para poder identificar su procedencia.

En general, se considera que el agua de lluvia, en equilibrio con la P_{CO_2} atmosférica posee un $\delta^{13}C$ de alrededor de -7 ‰ PDB (Fritz y Fontes, 1986).

El carbono de origen orgánico (CO_2 edáfico, materia orgánica del medio sólido) se caracteriza por una composición isotópica de carbono "ligera". Salomon y Mook (1986) aprecian una distribución bimodal de valores de ^{13}C en plantas, dependiendo del tipo de vegetación existente en la zona y de cómo realice sus funciones metabólicas. Existe una clase de plantas que se sitúa en el intervalo -12 y -14 ‰ PDB , mientras que otro grupo lo hace entre -25 y -28 ‰ PDB . Según esta misma fuente, la variación isotópica entre plantas y el CO_2 producido en su zona de raíces se cifra en aproximadamente 0.5 ‰ . Lerman (1972) indica que el contenido en ^{13}C de la materia orgánica del suelo, así como la incluida en los sedimentos, coincide con las de las plantas que la originaron.

Mientras, el carbono de procedencia inorgánica, fundamentalmente minerales carbonatados, tiene una composición más "pesada". Los de origen marino tienen una composición de $\delta^{13}C$ cercana a 0 ‰ (Stumm y Morgan, 1981), o algo más pesada, alrededor de $+1 \text{ ‰}$, como consideran Salomon y Mook (1986). Robertson (1991) cifra entre -1.8 y -8 ‰ los valores para carbonatos de origen continental en Nuevo Mexico y California.

Los análisis realizados por Wright y Alonso Zarza (1992) en carbonatos pedogénicos

al norte de la ciudad de Madrid muestran variaciones de $\delta^{13}\text{C}$ entre -10 y -5.5 ‰ PDB. García del Cura y Ordoñez (1984) dan un valor medio de -8 ‰ PDB en carbonatos biogénicos fluviales de la región central de la Península. Molina (1989) asigna un valor de $\delta^{13}\text{C}$ de -10 ‰ para los carbonatos de los sedimentos en el perfil Batres-Valmojado-Aldea del Fresno, de acuerdo con la información anteriormente descrita.

En general se aprecia que los carbonatos asociados con las facies detriticas arcóscas son isotópicamente muy ligeros, con un típico valor de -10 ‰, mientras que al pasar a las zonas de transición y finalmente a las facies de precipitación química, los valores se hacen más y más pesados (Wright y Alonso, 1992; Bellanca et al., 1992). Calvo et al. (1994) relacionan este gradiente con diferentes ambientes sedimentarios según el modelo genético de sedimentación de la cuenca.

El fraccionamiento que se aprecia entre diferentes especies isotópicas en fases coexistentes es debido fundamentalmente a (Bowen, 1988; Salomons y Mook, 1986):

a) diferencias cinéticas en propiedades tales como la velocidad de difusión o la tasa de evaporación. En fase gaseosa, los isótopos más ligeros se mueven más rápidamente que los pesados. Este efecto tiene mayor importancia en procesos rápidos e irreversibles. Por ejemplo, la presión de vapor en un compuesto decrece al aumentar su masa; ésto es la tendencia a evaporarse es mayor en el compuesto isotópicamente más ligero.

b) diferencias en las frecuencias vibracionales de las moléculas. La estructura electrónica de un cierto elemento no se altera por sustitución isotópica, por lo que en un mismo compuesto, distintos isótopos forman los mismos enlaces. Como la energía de vibración de un enlace depende de la masa y de la fuerza electrónica, el cambio de un isótopo por otro repercute en su frecuencia de vibración.

De esta manera, en una reacción química los enlaces formados por isótopos más ligeros se rompen más fácilmente que los de los isótopos pesados, por lo que en los productos resultantes se produce un enriquecimiento preferente del isótopo ligero. Este efecto se denomina de equilibrio.

No se puede olvidar que la influencia de la temperatura en este proceso es crucial. A mayor temperatura, el fraccionamiento es menor, debido a que las frecuencias de

vibración aumentan en todos los casos, y se favorece la ruptura de cualquier tipo de enlace.

Los procesos de fraccionamiento son especialmente intensos en los cambios vapor-líquido y vapor-sólido. La fase vapor se enriquece en las especies más ligeras según un factor que depende de la temperatura (destilación Rayleigh).

En una reacción de equilibrio isotópico del tipo $aA_1 + bB_2 \rightleftharpoons aA_2 + bB_1$, donde A y B son las distintas moléculas, y donde el 1 corresponde al isótopo ligero y el 2 al isótopo pesado, el factor de fraccionamiento se calcula como $\alpha = K^{1/ab}$, siendo K la constante de equilibrio de la reacción.

En la modelización hidroquímica que se realizará en los capítulos 7 a 9, se tendrán en cuenta los cálculos isotópicos correspondientes, tratando el problema como una destilación Rayleigh ya que existen fenómenos de fraccionamiento entre fases.

Las ecuaciones básicas que se resuelven se refieren a:

- balance de masas del carbono

$$d(mC) = \sum_{i=1}^N dI_i - \sum_{i=1}^M dO_i$$

y

- balance de masa isotópico

$$d(RmC) = \sum_{i=1}^N R_i^* dI_i - \sum_{i=1}^M R_i \alpha_{is} dO_i$$

donde R es la relación isotópica

mC concentración total del elemento

I,O masas entrantes y salientes del sistema

α_{is} factor de fraccionamiento entre la fase i y la solución.

* se refiere a las fases de entrada

Diversos autores han cuantificado los valores de los factores de fraccionamiento para

3-18

el ^{13}C : Thode et al. (1965), Mook et al. (1974), Mook (1980), Deines et al. (1974). En este trabajo se han utilizado fundamentalmente los coeficientes de fraccionamiento definidos por Deines et al. (1974)

$$1000 \ln \alpha_{\text{CO}_2\text{aq}-\text{CO}_2(\text{g})} = -0.91 + \frac{6300}{T^2}$$

$$1000 \ln \alpha_{\text{CO}_3^{2-}-\text{CO}_2(\text{g})} = -3.4 + \frac{870000}{T^2}$$

$$1000 \ln \alpha_{\text{calcita}-\text{CO}_2(\text{g})} = -3.63 + \frac{1194000}{T^2}$$

$$1000 \ln \alpha_{\text{HCO}_3^{-}-\text{CO}_2(\text{g})} = -4.54 + \frac{1099000}{T^2}$$

así como los de Mook (1980)

$$e_{\text{CO}_2\text{aq}-\text{HCO}_3^{-}} = 24.12 - \frac{9866}{T} \approx \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{aq}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^{-}}$$

$$e_{\text{CO}_3^{2-}-\text{HCO}_3^{-}} = 1.63 - \frac{604}{T} \approx \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^{-}}$$

$$\epsilon_{\text{calcita-HCO}_3^-} = 15.10 - \frac{4232}{T} \approx \delta^{13}\text{C}_{\text{calcita}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$$

$$\epsilon_{\text{CO}_2\text{gas-HCO}_3^-} = 23.89 - \frac{9483}{T} \approx \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{gas}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$$

donde T es la temperatura en °Kelvin.

La relación entre el factor de fraccionamiento aditivo ϵ y α , viene dada por la expresión

$$\epsilon_{i,j} = 1000 (\alpha_{i,j} - 1)$$

En la práctica, los valores dados por ambos son comparables, apreciándose sólo diferencias significativas en el factor asignado para el fraccionamiento calcita- HCO_3^- , donde para Mook (1980) es $\alpha = 0.91 \text{ ‰}$ y para Deines et al. (1974) $\alpha = 1.98 \text{ ‰}$. Los factores de fraccionamiento entre CO_3^{2-} - HCO_3^- difieren también en torno al 1 ‰, pero al ser el bicarbonato la especie predominante en las aguas subterráneas, el efecto de esta variación es muy pequeño.

Para describir el comportamiento de las especies carbonatadas en un medio acuoso se han desarrollado dos tipos de modelos de equilibrio idealizados: sistema cerrado y sistema abierto. Esta será la base de las posteriores interpretaciones sobre la distribución química e isotópica de estas especies.

En un sistema abierto, se asume que existe un almacén de CO_2 (fundamentalmente de la zona del suelo en los sistemas de aguas subterráneas), de un determinado valor de $\delta^{13}\text{C}$, y que es suficientemente grande en comparación con la cantidad de carbono restante, tanto disuelto en agua como en las fases sólidas, con la que está en continuo intercambio isotópico.

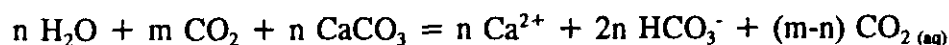
Para estas condiciones, el equilibrio isotópico final viene determinado por las relaciones entre el CO_2 del suelo y las especies de carbono inorgánico en solución. Es decir,

la composición isotópica final de las especies de carbono inorgánico en solución no depende de los aportes debidos a los minerales carbonatados, sino del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 del suelo, las proporciones relativas en las que se encuentran las diversas especies inorgánicas ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$), así como los factores de fraccionamiento que se establecen entre el CO_2 gaseoso y las especies acuosas (Stumm y Morgan, 1981).

Según Stumm y Morgan (1981), si consideramos una presión parcial de CO_2 del orden de 10^{-2} atm y un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ aproximado de -25‰ PDB, una temperatura de entrada de alrededor de 10°C (condiciones representativas de los primeros estadios de la recarga de un acuífero), la composición isotópica global del sistema acuoso carbonatado se calcula en aproximadamente -17.5‰ PDB para un pH de 7. Esto implica una deriva de 7.5 unidades entre las fases acuosa y gas, producida por los fenómenos de fraccionamiento isotópico.

En el modelo de sistema cerrado, se considera que el medio acuoso se equilibra primero con la fase gas, posteriormente se aísla de ésta, y luego interactúa con los minerales carbonatados sin que se establezca un contacto posterior con el almacén de CO_2 . Para estas circunstancias, el contenido en ^{13}C de la solución dependerá de la composición isotópica original de la solución, y de la de los minerales carbonatados disueltos (que a su vez viene determinada por la P_{CO_2} inicial en donde comenzaron las condiciones de sistema cerrado).

A valores de pH normales en un medio natural, las reacciones que se producen en un sistema cerrado se pueden simplificar como (Stumm y Morgan, 1981):



ésto es, la mitad de los bicarbonatos en la solución del suelo se deriva de disolver carbonatos y la otra mitad del CO_2 del suelo. A su vez, esta relación lleva implícito el hecho de que las fracciones HCO_3^- y $\text{CO}_2(\text{aq})$ están en equilibrio isotópico, lo que tiene una repercusión práctica de enorme importancia.

Los modelos descritos sólo son una simplificación de la realidad, en la que

únicamente se consideran los efectos de disolución de CO_2 del suelo y la de fases minerales carbonatadas. En Wigley et al. (1978) se desarrolla una generalización mucho más amplia sobre la evolución de los valores de ^{13}C y ^{14}C en un sistema acuoso, en la que se consideran los efectos de la interacción de distintas fuentes y sumideros de carbono.

4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

4.1. HIPOTESIS DE PARTIDA

A partir de los estudios previos, comentados en el capítulo 2, en la presente investigación se han tenido en cuenta las siguientes premisas:

1. Origen de los iones en solución. Se ha considerado que las especies acuosas en solución proceden fundamentalmente de:

a) la lluvia. En su paso por la atmósfera, el agua de lluvia adquiere sus primeros componentes: disuelve gases, partículas aerosoles, polvo en suspensión, y durante su caída pueden comenzar a producirse fenómenos de evaporación. Se equilibra con la presión parcial de oxígeno en el aire, factor de gran importancia como motor de posteriores reacciones de oxidación.

En las fases arcósicas estudiadas en el acuífero terciario detrítico, de bajo contenido en sales solubles, algunos iones, como cloruros o sulfatos proceden en buena medida de esta "marca climática" (incluidos los procesos de evaporación durante la caída de las gotas de lluvia, o durante su infiltración en el terreno).

b) el paso por la zona no saturada. Este tránsito es de gran importancia en la posterior evolución química del sistema acuoso. El agua se equilibra con la elevada P_{CO_2} del suelo, resultante de la actividad edáfica, lo que provoca un importante descenso del pH de la solución. La intensidad del proceso depende de la actividad desarrollada por la vegetación, por lo que en cierta manera también se puede considerar incluido dentro de la "marca climática" del agua de recarga en el sistema. El efecto global que se aprecia es un aumento de la agresividad del agua frente a las fases minerales, ésto es, se aceleran los procesos de hidrólisis de silicatos y la disolución de minerales carbonatados, que ya comienzan en esta zona.

c) las reacciones que tienen lugar en la zona saturada. Continúan los procesos de disolución de carbonatos, hidrólisis de silicatos y neoformación de arcillas, iniciados desde los primeros estadios de la recarga, aunque cada vez a menor velocidad, al

descender paulatimamente el aporte de CO_2 . A partir de un cierto momento, se puede considerar que se alcanzan condiciones de sistema cerrado.

Los procesos de cambio iónico pueden desempeñar un papel de importancia en la geoquímica de estas aguas, así como las variaciones de temperatura en profundidad (Rubio, 1984; Fernández Uría, 1984).

En cambio, en la zona de estudio, las reacciones redox no parecen determinantes en la evolución química general del sistema hidrogeológico (Rubio, 1984).

Otra consideración de importancia es que desde el punto de vista hidrogeológico, el movimiento del agua se puede considerar de tipo flujo pistón, de manera que existe una gradación de características hidroquímicas a escala regional, así como una estratificación de tipos de agua en profundidad (Sastre, 1978; Rubio, 1984; Fernández Uría, 1984, etc.). Los procesos de mezcla que se producen se localizan en las áreas de descarga, donde confluyen flujos de diverso recorrido y tiempo de permanencia en el acuífero.

No obstante, hay que señalar que la mayor parte de las captaciones utilizadas en los muestreos están ranuradas en buena parte de su longitud, por lo que hay que tener en cuenta que la extracción de agua durante el bombeo supone la mezcla de agua de diferentes niveles, y por tanto de sus calidades.

2. La mineralogía de la parte más somera del acuífero puede considerarse representativa de zonas más profundas del sistema. La información de la mineralogía de superficie y de afloramientos de pequeña potencia es muy numerosa. Aunque los datos referidos en profundidad son más escasos (p.e. en García Romero, 1988), parece que encajan bastante bien en el modelo mineralógico conceptual descrito en el apartado 2.1.

Este hecho supone una limitación práctica de importancia en el proceso de modelización de reacciones. En la actualidad se va a presentar la tesis doctoral de Domínguez Díaz (1994) que aborda la descripción mineralógica de los materiales geológicos existentes en profundidad. En el futuro, la integración de esta nueva información permitirá una visión más ajustada a las fases minerales realmente existentes.

Por otra parte, se espera que un número limitado de fases mineralógicas (entre 5 y 10) puedan explicar los procesos más significativos que puedan estar ocurriendo a lo largo de los perfiles estudiados (Robertson, 1991).

3. Se puede asumir que se alcanzan sucesivos estados de equilibrio químico a lo largo de una línea de flujo, debido a que a) las variaciones mineralógicas son graduales y b) los tiempos de residencia del agua en el acuífero son considerables.

Esta consideración permite la utilización de modelos termodinámicos en la interpretación de las observaciones experimentales, lo que supone una metodología de investigación de gran potencia.

4. En principio se puede considerar que las condiciones hidroquímicas del sistema son estacionarias, es decir, se pueden comparar puntos relacionados en una misma línea de flujo, para inferir los procesos de transferencia de masa que han tenido lugar entre ambos.

Esta hipótesis no es válida en términos generales. Por ejemplo, entra en contradicción con la suposición de la existencia de cambios climáticos en tiempos geológicos recientes (Herráez, 1983), que podrían haber afectado la "marca climática" del agua de recarga. Además, la contaminación antrópica se ha incrementado notablemente en el transcurso del tiempo, lo que supone la incorporación de agentes (como nitratos o fosfatos) en cantidades muy superiores a las naturales, en la recarga más reciente del acuífero.

Sin embargo, con todas estas limitaciones, es la forma más expeditiva de afrontar la modelización, ya que no se puede conocer a priori de qué manera y en qué proporción han influido estas condiciones variables. Por tanto, el planteamiento consiste en considerar condiciones estacionarias y analizar las desviaciones observadas tratándolas de relacionar con los fenómenos transitorios conocidos.

4.2. PLAN DE TRABAJO DESARROLLADO

Una vez planteado el problema específico de estudio se desarrolló un plan de trabajo que pudiese abordar en la práctica la metodología a emplear. A continuación se describen las fases desarrolladas para conseguir los objetivos propuestos en esta investigación.

En primer lugar se procedió a la **documentación inicial** de todos los aspectos relacionados con la investigación. Esta fase tiene como objeto enfocar adecuadamente el problema y así la realización de los trabajos posteriores. La estructura de este proceso de recopilación bibliográfica se puede describir en los puntos:

- Revisión de la bibliografía relativa al área y tema de estudio. En el capítulo 2 se realiza una síntesis de los trabajos consultados, en donde se puede establecer el esquema global de funcionamiento de la unidad acuífera. Esto incluye aspectos geológicos y mineralógicos de los materiales que conforman la matriz sólida, el régimen meteorológico del entorno, así como las condiciones hidrogeológicas, hidroquímicas e isotópicas de las aguas subterráneas.

- Revisión de investigaciones relativas a la metodología hidroquímica ensayada. En el capítulo 3 se realiza un resumen de esta actividad, de importancia clave para aplicar en la interpretación de resultados. Como se comenta, la modelización hidrogeoquímica se basa fundamentalmente en el desarrollo de cálculos de especiación, balances de masa y transferencia de masas. Se revisan también los conceptos básicos relativos a la información isotópica, $\delta^{13}\text{C}$, relacionada con las especies carbonatadas en solución, que se utilizará como método de contraste de la modelización.

En una segunda fase se contempló el **desarrollo de las labores experimentales** posteriores, encaminadas a recabar información complementaria a la bibliográfica. Se plantearon los siguientes pasos:

- Trazado de los perfiles seleccionados. Se realizó a una escala detallada, considerando que estuvieran de acuerdo con el modelo de sistema de flujo establecido. Las secciones consideradas son perpendiculares a las isopiezas dibujadas a partir de la información piezométrica de trabajos anteriores (Rebollo, 1977; Martínez Alfaro, 1982; IGME, 1984a; etc.).

Mineralógicamente discurren en plena transición desde las facies silicatadas de las arcosas generadas en las zonas distales de abanico aluvial hacia materiales de sedimentación de borde e interior de lago. Se eligió la zona al sur de Madrid, en la cuenca del Guadarrama e inmediaciones.

- Muestreo, tanto de las fases minerales como de las aguas subterráneas, en los perfiles de estudio, con objeto de disponer de una información detallada completa del área. Se plantearon las labores de recogida de muestras, análisis de parámetros inestables "in situ", etc., con el fin de conseguir muestras realmente representativas tanto de fases minerales como de agua subterránea en el medio de estudio.

- Análisis de las muestras recogidas (aguas y fases minerales), en laboratorio. Se consideró conveniente la realización de análisis químicos de iones mayoritarios y minoritarios en agua, así como de isótopos estables en agua (^{18}O y D) y en carbonatos (^{13}C). En lo que se refiere a fases minerales se hizo hincapié en el análisis de los tamaños de partícula inferiores (por la mayor superficie de reacción) y de alta reactividad química (arcillas de estructura muy abierta).

Una vez disponible la información experimental de detalle, se consideró conveniente estructurar la fase de interpretación de la manera siguiente:

- Valoración inicial de las características generales y su distribución espacial. Complementariamente la utilización de parámetros conservativos como trazadores de flujo, puede ser de gran utilidad para determinar la validez de las suposiciones realizadas.

- Modelización geoquímica según los diferentes tipos de facies hidroquímicas. Para ello se requiere a) la definición precisa de la composición mineralógica de la fase sólida, b) la evaluación del estado de equilibrio termodinámico de las soluciones respecto a las diferentes fases minerales, c) el cálculo del balance de masa involucrado, d) la evaluación de las diferentes posibilidades en un modelo de simulación de reacciones.

- Discusión de resultados. Es imprescindible que una vez desarrolladas las fases anteriores se comprueben si las hipótesis iniciales de flujo y transporte de solutos son consistentes con la nueva información recopilada, y se establezca un modelo general que relacione las diferentes facies modelizadas.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1. DISEÑO DE LOS PERFILES

De acuerdo con el modelo de funcionamiento general expuesto en el apartado 2.3., se considera de utilidad estudiar el flujo en planos verticales normales a los cauces de los ríos, ya que esta dirección es esencialmente la que presentan las direcciones de flujo subterráneo (López Camacho y López García, 1979). Se seleccionaron dos perfiles específicos para su estudio en detalle, que aparecen dibujados en la figura 5-1.

Para asegurar que el trazado fuera consistente con la información y con el modelo hidrogeológico establecido las líneas de flujo se trazaron perpendiculares a las isopiezas definidas por el límite superior de la zona saturada, que como se comentó en 2.3 son bastante semejantes para diferentes fuentes consultadas (Rebollo, 1977; Martínez Alfaro, 1982; IGME, 1984a; etc.). Las secciones se han hecho coincidir con el paso gradual de unos materiales a otros, lo que no sólo tiene repercusiones en la descripción litológica de la matriz sólida, sino también en los parámetros hidráulicos que regulan la velocidad y dirección del flujo del agua.

En los dos perfiles se han distinguido tres series de muestras, de diferente nomenclatura. Como se aprecia en la figura 5-1, el primer perfil se divide en dos series, la primera, G, desde Griñón a Batres, en la cuenca del río Guadarrama, y la segunda, T, de Griñón a Pinto, en la del Arroyo de Guatén, de mucha menor entidad. El segundo perfil, más al sur, se denomina serie F, y discurre desde Fuensalida hasta aguas abajo de la ciudad de Toledo, tanto en la cuenca baja del río Guadarrama, como en la del Tajo en el último tramo.

Se revisó el inventario de puntos de agua en las zonas seleccionadas. A pesar de las deficiencias de información que presenta, es la documentación básica en aspectos como el tipo de formaciones atravesadas durante la perforación, las profundidades de extracción de agua, las características de las captaciones, las variaciones temporales de niveles piezométricos y de calidad del agua, etc. Estos datos tienen gran importancia para escoger las captaciones más adecuadas para el muestreo.

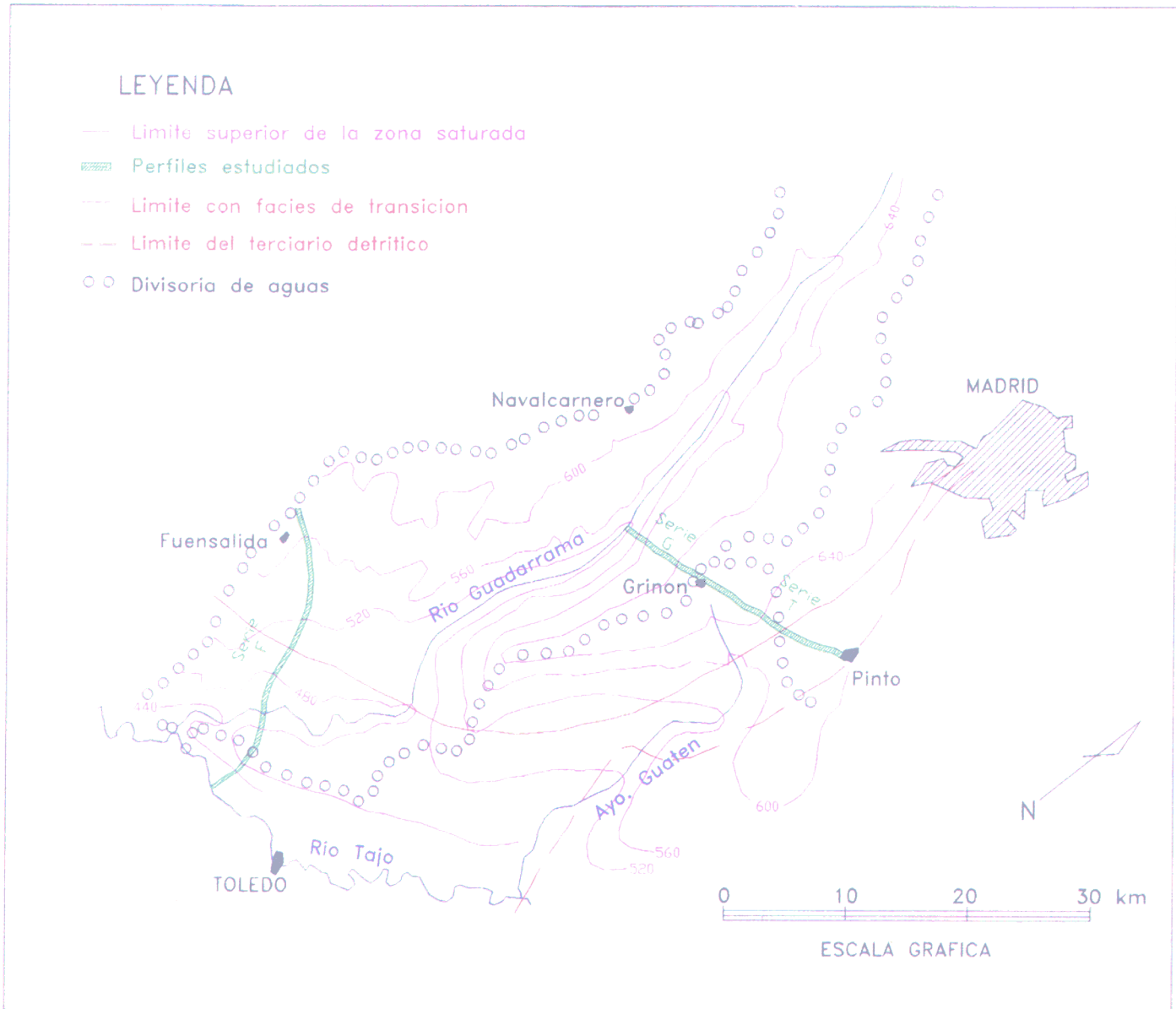


Figura 5-1. Localización de los perfiles en estudio

Con toda la información recopilada, se procedió a la definición de la geometría de los perfiles en estudio y las condiciones en los límites del sistema hidrogeológico. Al tratarse de un sistema acuífero mucho más amplio que la zona de estudio, los límites laterales hay que buscarlos prolongando los perfiles bien a los bordes impermeables (condición de caudal cero): sistemas montañosos o formaciones arcillosas o salinas, o bien a un límite de nivel constante, que puede representar el río Tajo.

En el primer perfil ésto supone considerar desde Pinto, en cuyas cercanías afloran las facies centrales (yesos y calizas), hasta Aldea del Fresno (materiales cristalinos), ambos límites impermeables. En esta investigación, el interés se ha centrado en el intervalo desde Pinto hasta el río Guadarrama a la altura de Batres. En este tramo es donde se localiza la transición entre los sedimentos distales de abanico aluvial y los de borde de lago.

El segundo de los perfiles, discurre desde el río Tajo, aguas abajo de la ciudad de Toledo, recorre la cuenca baja del río Guadarrama, hasta Fuensalida y se debería prolongar por la cuenca baja del Alberche hasta llegar al Sistema Central. La posición geográfica de este perfil, hace que no se lleguen a cruzar afloramientos de facies centrales. No obstante, la sección Fuensalida-Tajo es de interés en el estudio de las facies de transición, ya que puede observarse la gradación desde las arenas distales de Fuensalida a los materiales de arenas finas con sepiolita, silix y carbonatos. Entre los cauces de los ríos Guadarrama y Tajo se aprecian sedimentos procedentes de los Montes de Toledo.

Para ambos perfiles, la posición del basamento (definido por métodos geofísicos por Cadavid, 1977) supondría la definición del límite inferior en la zona detrítica. En los bordes con las facies arcillosas o salinas, localizar el límite en profundidad es un problema que no está determinado debido a que no se trata de una frontera neta, sino que su geometría es irregular y está determinada por interdigitaciones de dimensiones variables.

En cuanto al límite superior de la zona saturada, se toma la superficie definida por los niveles piezométricos medidos en captaciones muy someras, p.e. las consideradas por Martínez Alfaro, 1982, con objeto de evitar distorsiones producidas por diferencias de potencial hidráulico en sondeos profundos. A grandes rasgos, este límite tiene un

considerable control topográfico, aunque localmente pueden existir algunas incongruencias.

En principio, el modelo conceptual de funcionamiento hidrogeológico, según lo expuesto en 2.3. se ajusta bien al modelo teórico de Toth (1963), en cuanto a la localización de las zonas de recarga y descarga y a cómo se establecen las líneas de flujo. Además, si se consideran los parámetros hidráulicos definidos para el área (ver apartado 2.3.), los tiempos de residencia del agua en el acuífero deben ser elevados.

Este modelo conceptual se trató de ensayar utilizando una simulación matemática en dos dimensiones, sencilla y de fácil manejo (Prickett y Lonquist, 1971), en dos dimensiones. Se trabajó con el perfil Pinto-Griñón-Aldea del Fresno, ya que existe una definición clara de los límites, bordes impermeables y límite superior de la zona saturada, y de la permeabilidad. Además existe un buen número de puntos de agua profundas que pueden utilizarse en la calibración de resultados.

El perfil Fuensalida-Tajo presentaba mayores dificultades de simulación. Es más difícil de definir en cuanto a sus bordes inferior y laterales. Por otra parte, la densidad de puntos de agua en la zona con información disponible sobre niveles piezométricos y parámetros hidráulicos es muy escasa. Todas estas razones hicieron que en este caso no se realizara simulación matemática, y se considerasen suficientes las consideraciones conceptuales generales.

Volviendo al proceso de modelización realizado en el primer perfil, éste se basó en las siguientes consideraciones:

- El flujo es bidimensional. No se considera ninguna componente de flujo o anisotropía fuera del plano considerado.
- El medio es homogéneo y anisótropo.
- El régimen es estacionario.
- Se tomaron como válidos los límites anteriormente descritos.
- En cuanto a los valores de parámetros hidráulicos asignados, se consideraron los siguientes valores medios: $K_{hor.} = 0.15 \text{ m/día}$ y $K_{vert.} = K_{bor.}/100$.

- La discretización del acuífero se efectuó mediante una malla rectangular de tamaño de celda variable. Horizontalmente, se consideró una dimensión de celda de 1 km en zonas de grandes variaciones de potencial hidráulico, y en el resto, de 2 km. Verticalmente, el tamaño aumentaba con la profundidad. Los 200 primeros metros se dividieron detalladamente en tramos de 20 m. Después, en profundidad se aumentó la dimensión de estas celdas de forma progresiva (30, 50, 100, 200, 400 m) en función del menor conocimiento de estas zonas más profundas. Así, las celdas más amplias en la vertical (400 m) son también las más profundas (incluso profundidades superiores a 2000 m).
- En cuanto a la escala, los perfiles se dibujaron de manera que la escala vertical fuese 10 veces mayor que la horizontal. Considerando una anisotropía de 100, la permeabilidad isotropa equivalente, $K^* = (K_h * K_v)^{1/2} = K_h/10$. De esta manera, la representación gráfica de las secciones permite tratar el medio como homogéneo isotropo. La red de flujo, obtenida a partir de los valores de potencial hidráulico, es cuadrada y se cumple la ley de ortogonalidad entre líneas de flujo y equipotenciales (Llamas et al., 1982).
- Los resultados se calibran comparando la ley de recarga y descarga por un lado, y los niveles observados en los pozos más profundos con nivel conocido con calculados, por otro.

A pesar de tratarse de una simulación simple, la modelización matemática de este perfil presenta diversos problemas prácticos. Al tener que extenderse hasta su límite lateral (Sierra del Guadarrama) tiene una longitud elevada, unos 60 km, lo que representa una pérdida de detalle en el área de estudio. También existen problemas de representatividad al basar el cálculo de todo el perfil en parámetros hidráulicos medios, cuando es clara su variación espacial.

No hay que olvidar tampoco el problema que puede representar suponer como válido el límite con las facies arcillosas y evaporíticas laterales. La información sobre la permeabilidad en estas litologías es escasa, por lo que la definición de este borde no es lo detallada que sería recomendable.

El perfil, Aldea del Fresno - Pinto, se discretizó con una una malla de 29 filas por 41 columnas, y el resto de consideraciones antes expuestas. El programa proporciona los niveles piezométricos correspondientes a cada celda, de manera que se pueden inferir las líneas equipotenciales así como las de flujo, perpendiculares a ellas. La red resultante se representa en la figura 5-2. En la parte superior de la representación se ha incluido la función de recarga-descarga, calculada a partir de los valores de los volúmenes de agua que entran en las celdas de nivel constante.

Como se aprecia, el dibujo reproduce esquemáticamente el modelo conceptual descrito, similar al propuesto por Toth (1963). La recarga se produce fundamentalmente en los interfluvios, mientras que en los fondos de los valles la descarga es predominante. Existen flujos locales, intermedios y regionales, así como zonas de "estancamiento", en las que el movimiento del agua sería imperceptible respecto al resto del perfil.

A partir de la distribución de la ley de recarga y descarga que se representa en la misma figura, se puede calcular una recarga total de unos 50 mm/año, quizá inferior a lo previsto según las condiciones meteorológicas expuestas en el apartado 2.2.

La información sobre niveles en pozos profundos se tomó de Rubio (1984). Se seleccionaron 13 pozos que se localizaban en las inmediaciones del perfil modelizado. En la figura 5-2 se representa su situación conservando la numeración original del trabajo mencionado.

En la figura 5-3 se representa la comparación entre niveles calculados y los medidos en los pozos mencionados que han servido para la calibración del modelo. En general, la coincidencia es aceptable.

Como ya se señaló en el apartado 2.4. y como se verá más adelante, en el capítulo 6, tanto los datos bibliográficos como los nuevos aportados por esta investigación abundan en el hecho de que el funcionamiento hidráulico descrito entra en contradicción con las observaciones sobre contenidos en cloruros en las aguas subterráneas.

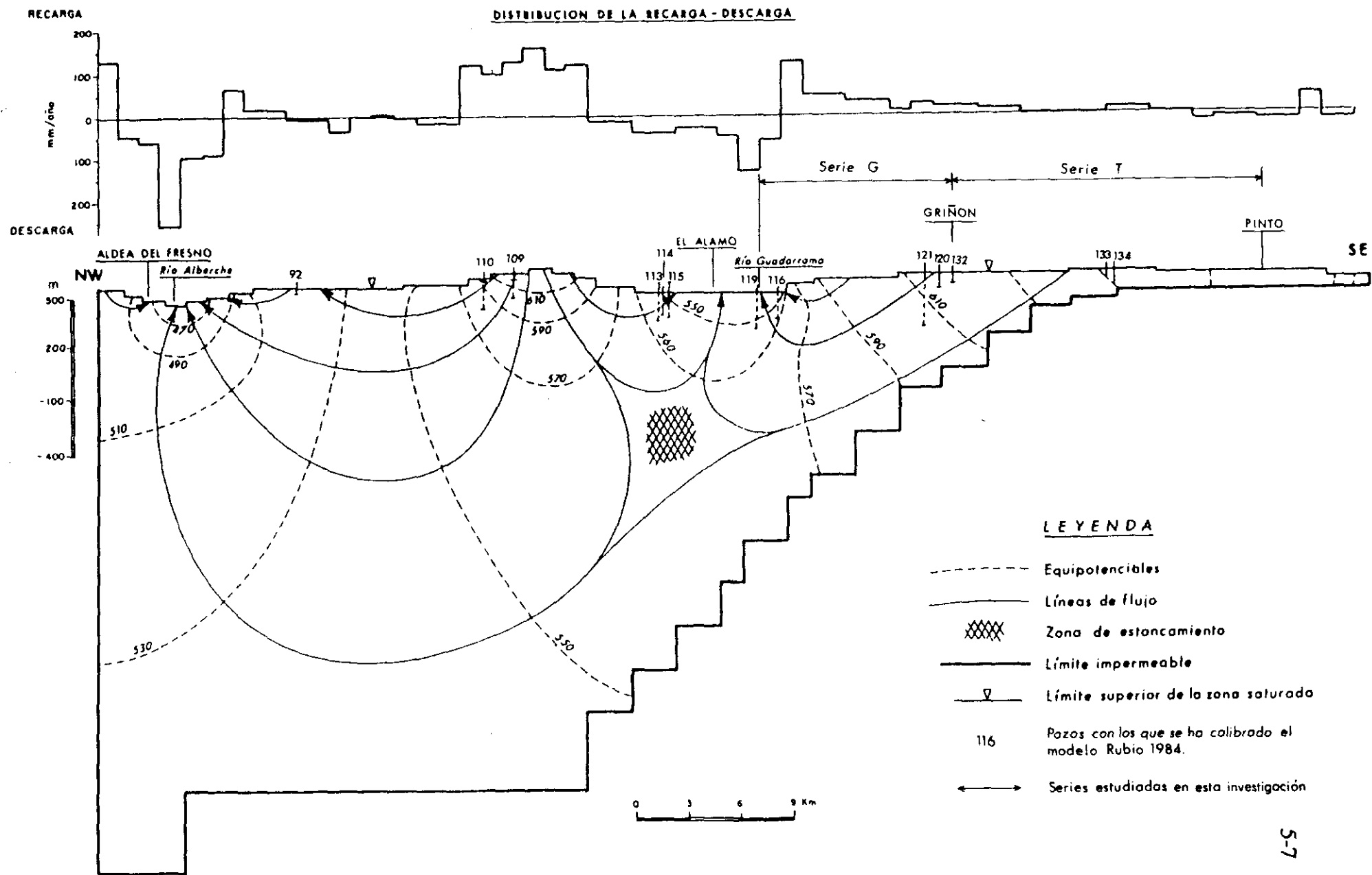
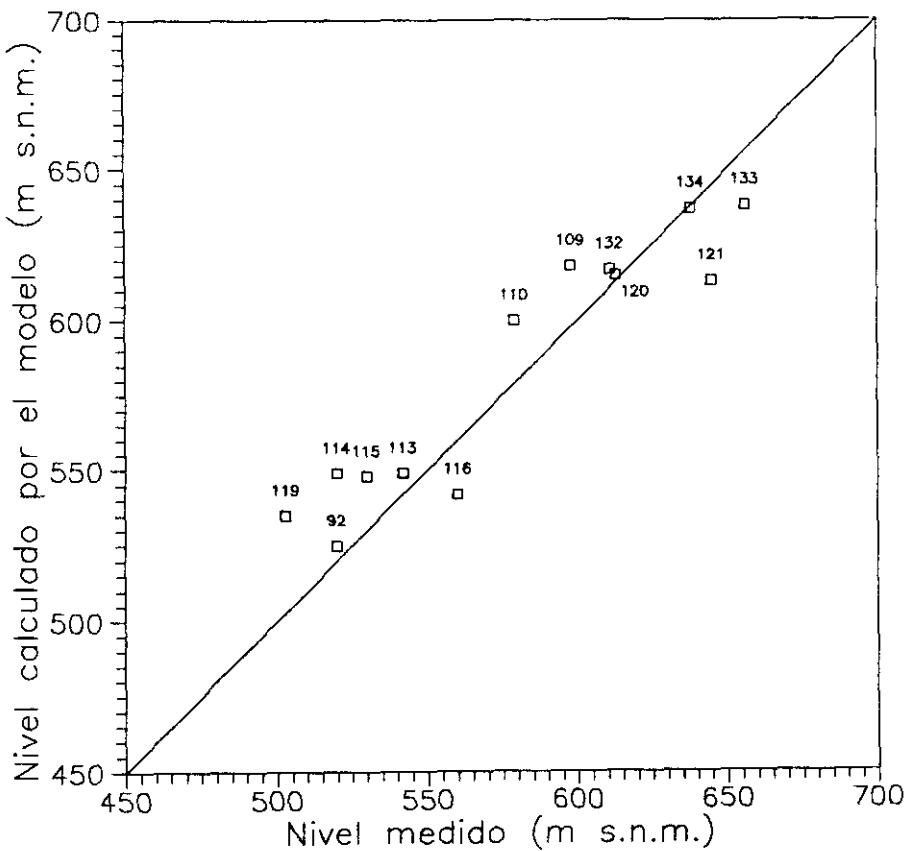


Figura 5-2. Modelo digital de flujo subterráneo en el primer perfil.

A pesar de la simplicidad con que se definen las líneas de flujo en la zona como se aprecia en la figura 2-2, perpendiculares al río Guadarrama, estas parecen no ser correctas. Como se verá más adelante, diversos parámetros químicos así lo indican, aunque posiblemente el contenido en cloruros sea el más simple y explícito. No hay posibilidad de que este ion durante el movimiento del agua subterránea precipite o se pierda por procesos de cambio. Sólo en situaciones excepcionales de altas presiones y temperaturas, y muy baja permeabilidad se podría recurrir a la hipótesis de la existencia de procesos osmóticos que lo hagan "desaparecer".

Por estas razones, no es aceptable suponer que la líneas de flujo están correctamente definidas, ya que hay una evidente pérdida de cloruros desde las áreas de recarga a las de descarga.



120 □ Numeración de puntos de agua, tomada de Rubio (1984)

Figura 5-3. Comparación gráfica entre niveles piezométricos calculados por el modelo y medidos experimentalmente. Perfil Aldea del Fresno-Pinto.

Sin embargo, no cabe la posibilidad de definir un perfil alternativo únicamente con la información disponible sobre cloruros, debido a la baja densidad de puntos con este dato, y a que la matriz sólida de este acuífero puede aportar cantidades variables de este constituyente al agua subterránea.

Posiblemente, un análisis detallado que pudiera estimar el vector de distribución espacial de la permeabilidad podría dar idea de las posibles distorsiones respecto al sistema de flujo preconcebido. Este análisis debería contrastarse con las observaciones hidroquímicas disponibles.

5.2. DESCRIPCION MINERALOGICA DE LOS PERFILES

Es imprescindible en el proceso de modelización de reacciones que se tenga una definición lo más completa posible de las componentes que intervienen en la reacción, de ahí la necesidad de lograr un conocimiento detallado sobre la composición de las fases mineralógicas representativas en cada una de las secciones transversales.

Como se comentó en el apartado 2.1.2., la información ya existente es bastante completa sobre las facies minerales en el área de estudio, por lo que ha sido posible representar esquemáticamente los perfiles de las figuras 5-4 y 5-5.

5.2.1. Perfil Batres-Griñón-Pinto

En el caso del primer perfil Batres-Griñón-Pinto (figura 5-4), la información documental procede de la bibliografía sobre la zona (Calvo et al., 1984; Leguey et al., 1984; Doval et al., 1985) así como de:

- a) La interpretación de los registros de perforación de los sondeos profundos del Canal de Isabel II en el área (serie de pozos "Batres").

b) Columnas litoestratigráficas de otros sondeos de reconocimiento en la zona realizados por ENUSA.

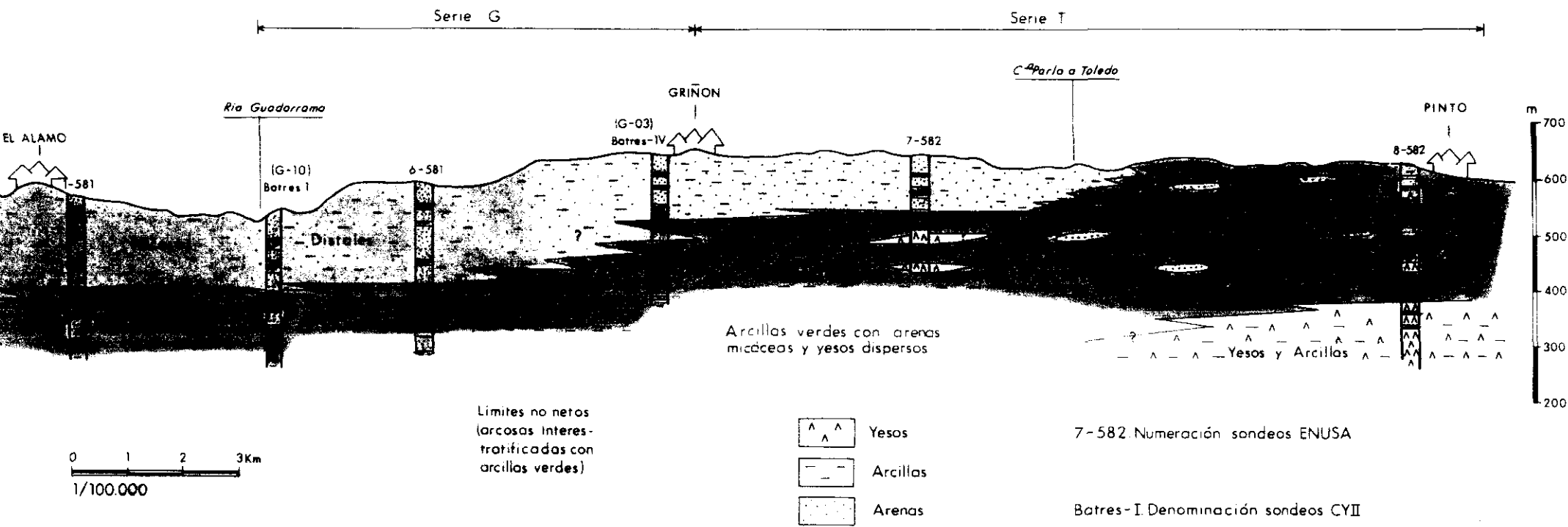
Estos datos han sido interpretados por el Dr. J.P. Calvo Sorando (Fac. CC. Geológicas, U.C.M., comunicación personal), de forma similar a los definidos por Junco y Calvo (1983) en un perfil cercano, Guadarrama-Illescas-Esquivias-Jarama. Globalmente son semejantes a los que describe Dominguez Díaz (1994).

Las facies de arcillas verdes, en este caso con numeras intercalaciones de arena micáceas, aflora entre Pinto y la carretera de Parla a Toledo. Hacia Griñón y Batres se corta a profundidades crecientes, tal como se expone en la fig. 5-4.

Desde Pinto a Griñón prácticamente se puede trazar, aproximadamente a cota 550, y casi horizontalmente, el límite del sistema detrítico con la facies arcillosa masiva. Es decir, en esta zona el acuífero quedaría reducido a una "lengua" estrecha de poca potencia.

Todavía a la altura del cauce del Guadarrama este límite se sitúa a una profundidad relativamente pequeña (≈ 100 m), aunque aquí es poco neto, por la cantidad de interdigitaciones de material muy arcilloso en toda la columna. En los sondeos localizados en el área de la serie T, entre Griñón y Pinto, se detectan yesos masivos a una profundidad de unos 150 m.

En líneas generales, las facies detríticas en esta zona corresponden a las arcosas distales de la cuenca (Doval et al., 1985). En ellas, el cuarzo y los feldespatos (principalmente plagioclasas) son predominantes, mientras que los filosilicatos no sobrepasan nunca porcentajes superiores al 40% y son esmectitas (dioctaédricas en su mayor parte), illitas y pequeñas cantidades de caolinita. Se aprecia un enriquecimiento progresivo en contenidos carbonatados y salinos desde la zona de Batres a la de Griñón, así del aumento de la proporción de la dolomita frente a la calcita.



ARCOSAS DISTALES	ARCILLAS VERDES	YESOS TABULARES Y ARCILLAS
Cuarzo, feldspatos Arcillas: Esmeclitas >> Illitas > Caolinitas Gradiente desde Batres a Pinto con: - aumento del carácter trioctaédrico en esmeclitas magnésicas - aumento de carbonatos, yeso y cloruros en la matriz sólida	Arenas: Biotita, glauconita, clorita Arcillas: - Filosilicatos: esmeclitas trioctaédricas >> illitas > caolinita - Cuarzo, feldspatos Dolomita >> calcita indicios de zeolitas y de interestratificados de esmeclita-illita esmeclita-clorita Arenas micáceas interestratificadas Illita-glauconita >> Esmeclita	Yesos: yesos, dolomita, magnesita Arcillas: - Filosilicatos: Illita >> esmeclita > caolinita - Cuarzo, feldspatos

Figura 5-4. Esquema litológico-mineralógico del perfil Batres-Grignon-Pinto

Leguey et al. (1984) publicaron resultados de análisis químicos puntuales de las muestras de arcillas de la unidad arcósica, que en principio pueden considerarse representativas de las aquí estudiadas. Se utilizó en el análisis técnicas de microscopía electrónica de barrido y energías dispersivas (EDAX). Las fórmulas estructurales dadas para arcillas de arcosas distales, que pudieran tomarse como similares a las del área de la serie G, son las siguientes (las denominaciones entre paréntesis hacen referencia a las utilizadas en los capítulos 7 a 9):

(Sm-1) $(\text{Si}_{7.58} \text{Al}_{.42})(\text{Al}_{2.64} \text{Mg}_{.44} \text{Fe}_{.66}) \text{Ca}_{.04} \text{Na}_{.56} \text{K}_{.86} \text{O}_{20}(\text{OH})_4$, que corresponde a una montmorillonita-beidellita.

(Sm-2) $(\text{Si}_{6.76} \text{Al}_{1.24})(\text{Al}_{2.16} \text{Mg}_{1.84} \text{Fe}_{.58}) \text{Ca}_{.14} \text{Na}_{.44} \text{K}_{.42} \text{O}_{20}(\text{OH})_4$, que corresponde a una saponita alumínica.

La frontera entre las arcosas distales y las arcillas verdes se efectúa de manera neta, aunque existe una zona de interdigitaciones de geometría irregular. Esta es la razón por la que parte de la serie G y toda la T presentan una acusada influencia de la unidad arcillosa.

En la unidad arcillas verdes, se alternan niveles arenosos, fundamentalmente compuestos de biotitas y cloritas, con una pasta arcillosa, compuesta mayoritariamente por filosilicatos, aunque también se puede apreciar cuarzo y feldespatos en tamaños muy finos. Entre los filosilicatos de esta unidad se distinguen illitas y esmectitas (de acusado carácter trioctaédrico) con trazas de caolinita, clorita y sepiolita.

También Leguey et. al.(1984) analizaron muestras de la unidad de arcillas verdes. La fórmula para una saponita muy magnésica, que puede tener cationes de cambio cálcicos o sódicos, puede considerarse intermedia entre los siguientes términos finales:

(Sm-4) $\text{Si}_{7.43} \text{Al}_{.47} \text{Mg}_{6.03} \text{Fe}_{.08} \text{Ca}_{.19} \text{O}_{20}(\text{OH})_4$,

(Sm-5) $\text{Si}_{7.43} \text{Al}_{.47} \text{Mg}_{6.03} \text{Fe}_{.08} \text{Na}_{.39} \text{O}_{20}(\text{OH})_4$,

que parecen ser representativas de esta facies, y se considerará posteriormente en la interpretación de los resultados de la serie T.

En profundidad, se encuentra la unidad evaporítica de yesos tabulares y arcillas (Doval et al., 1985; Domínguez Díaz, 1994), que puede influir en la facies arcillosa suprayacente, ya que puede encontrarse en "lentejones" aislados dentro de ella (ver figura 5-4). Genéticamente, este hecho es previsible, ya que en el borde del antiguo lago pudieron existir oscilaciones de nivel que dejaran zonas aisladas de evaporación.

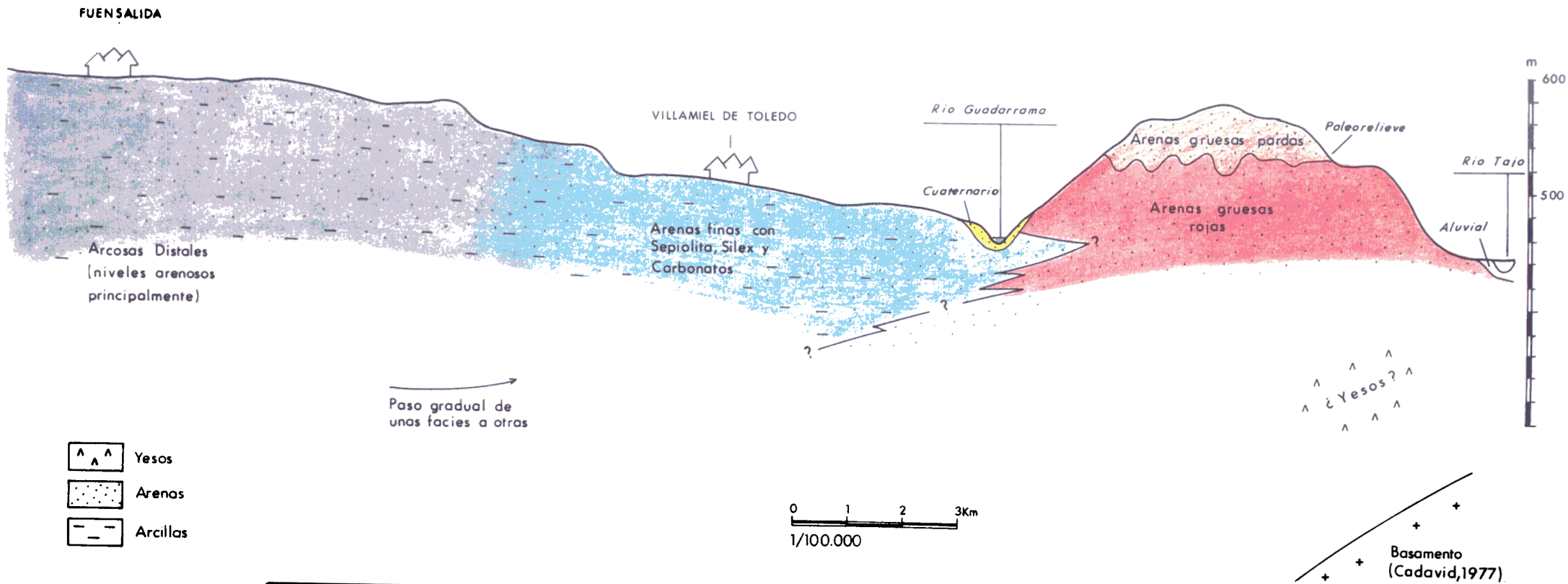
Míneralógicamente esta última se caracteriza por la presencia de fases de precipitación química, yeso, anhidrita, magnesita, glauberita e incluso thenardita y halita. También hay intercalaciones arcillosas, con predominio de illitas y esmectitas, pequeñas trazas de caolinita y clorita, así como cuarzo y feldespatos de este tamaño de partícula.

5.2.2. Perfil Fuensalida-Tajo

En el segundo perfil Fuensalida-Tajo (figura 5-5) se cuenta con una información mineralógica de superficie muy buena (García Romero, 1988). A lo largo de él se suceden facies primordialmente detríticas, en las que se distinguen procedencias tanto del Sistema Central como de los Montes de Toledo.

En Fuensalida predominan las arcosas distales (del Sistema Central), que se componen de un porcentaje mayoritario de minerales primarios tamaño arena (cuarzo, feldespatos, micas) y una proporción menor de granulometrías menores, entre las que las illitas suelen predominar sobre las esmectitas. Paulatinamente hacia el cauce del río Guadarrama estas facies pasan a arenas finas en las que abundan niveles muy puros de sepiolita, silex y/o carbonatos (García Romero, 1988).

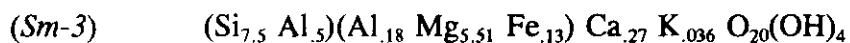
Estas arenas se componen de cuarzo, feldespatos y micas con un cemento de arcillas esmectíticas e illíticas en las que predomina el carácter dioctaédrico. Entre ellas se disponen intercalaciones muy arcillosas en las que se detectan niveles de esmectitas trioctaédricas (saponitas) e incluso sepiolita. Hay frecuentes secuencias en las que se puede apreciar niveles de carbonatos o silex.



<p>ARCOSAS DISTALES</p> <p>Cuarzo, feldespatos, micas</p> <p>Arcillas: Illitas > esmectitas > caolinitas</p> <p>Al > Mg</p> <p>(Montmorillonita, beidellita)</p>	<p>ARENAS FINAS CON SEPIOLITA, SILEX CARBONATOS</p> <p>Arenas: cuarzo, feldespatos, micas cemento (esmectita, illita (Al > Mg; montmorillonita-beidellita), caolinita)</p> <p>Arcillas: sepiolita, esmectitas trioctaédricas (saponitas) (Mg)</p> <p>Niveles de caliza y silex</p>	<p>ARENAS GRUESAS PARDAS</p> <p>Cuarzo, micas, feldespatos</p> <p>Arcillas: esmectitas Illitas (Al, Mg: montmorillonita, beidellita)</p> <p>ARENAS GRUESAS ROJAS</p> <p>Cuarzo, micas, feldespatos</p> <p>Arcillas: esmectita > illita > caolinita (Al: montmorillonita)</p>
--	--	--

Figura 5-5. Esquema litológico-mineralógico del perfil Fuensalida-Tajo

En uno de los niveles saponíficos de gran pureza, próximo al área de estudio, García Romero (1988) calcula la siguiente fórmula estructural:



Entre los cauces de los ríos Guadarrama y Tajo, esta misma autora describe dos unidades netamente generadas por el área madre de los Montes de Toledo: arenas gruesas rojas y arenas gruesas pardas. Como su denominación indica, presentan un predominio claro de materiales tamaño arena, fundamentalmente cuarzo, feldspatos y micas. El porcentaje de filosilicatos no es muy alto en ninguna de las dos unidades, y se compone de esmectitas e illitas (con cierto predominio de las esmectitas) de carácter dioctaédrico mayoritario (tipo alumínicos). No existe información sobre la disposición de litologías en profundidad.

5.2.3. Muestreo adicional de fases minerales

A pesar de la buena definición mineralógica disponible en la bibliografía, se necesitaba una definición más precisa de algunos aspectos. En especial, se requería poder detallar más la difícil estequiometría de las fases arcillosas, las más reactivas desde el punto de vista geoquímico.

En el área de estudio, el predominio de esmectitas e illitas entre los minerales de arcilla es total. Como ya se vió en el apartado 2.1.2, estos minerales son verdaderas soluciones sólidas de compleja estructura y estequiometría. Raramente se presentan puras, y suelen aparecer en mezclas de proporciones variables, por lo que es difícil establecer sus fórmulas estequiométricas.

La toma de muestras se centró en varios afloramientos cercanos a las secciones, y no contempló la recogida de muestras en profundidad, que hubiera implicado la perforación de sondeos con este propósito, lo que escapaba de los objetivos y recursos del proyecto.

En la figura 5-6 se incluye la localización de dichos afloramientos que se detallan a continuación :

- en la serie G, dos en arroyo Sotillo (muestras 9A, 9B y 9C) y el Campo de tiro (10A y 10B), entre Batres y Serranillos del Valle, cerca de la carretera Griñón-Batres, y otro en el polígono industrial de Fuenlabrada (13A, 13B, 13C, 13D, 13E). En la zona de recarga del márgen derecho del río Guadarrama, dos muestras de la serie Mentrída-Valmojado (MTR-6 y MTR-10).

- en la serie T, uno cercano a Pinto en el que se pueden distinguir carbonatos, niveles de arcillas rosas y verdes, y pequeños bancos de arenas micáceas. Se tomaron las muestras 14A, 14B, 14C, 14D y 14E. También está cercano el afloramiento de Fuenlabrada ya mencionado.

- en la serie F, uno no muy lejos de Fuensalida en la que se podían apreciar niveles de arcosas y de carbonatos (muestras 26A y 26B), así como los identificados en el cerro Barcience (muestras 29A, 29B y 29C).

El procedimiento de recogida de muestras sólidas no reviste una complejidad especial. Se selecciona un afloramiento que pueda tener una secuencia representativa de la zona, y se limpia en superficie para obtener una visión clara de la matriz sólida sin alterar. Se realiza una descripción "in situ" de los horizontes distinguibles y se escogen los niveles de interés.

Las porciones de terreno se recogen en bolsas de plástico para transportarlas al laboratorio. Las labores de muestreo estuvieron dirigidas por el Dr. B.F. Jones, de reconocido prestigio internacional e investigador del proyecto por parte del U.S. Geological Survey.

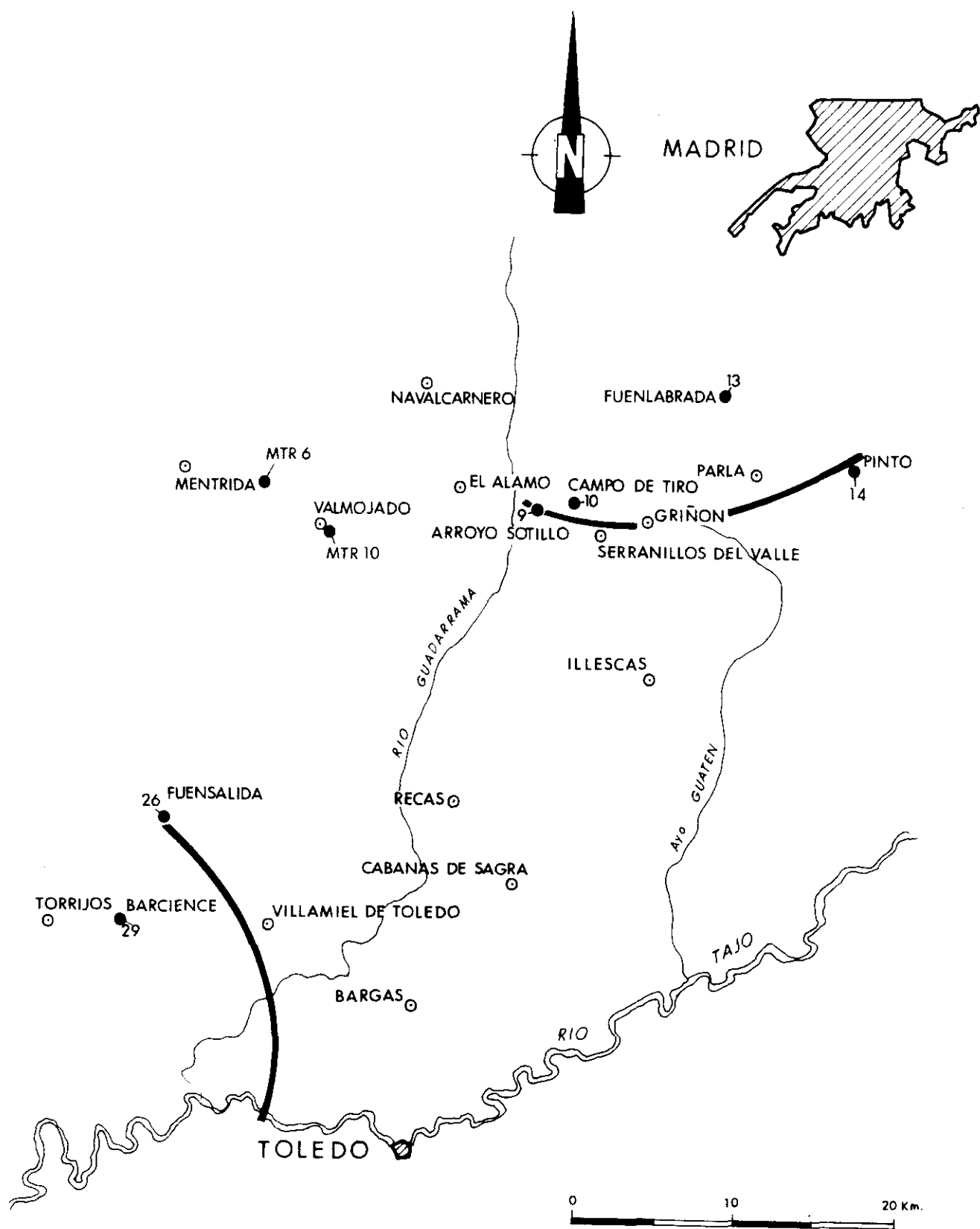


Figura 5-6. Localización de los afloramientos donde se tomaron muestras para análisis mineralógico.

5.2.4. Resultados analíticos

Los análisis mineralógicos se realizaron en los laboratorios del U.S.G.S. instalados en Reston (Va, USA).

Al ser de interés especial en esta investigación el estudio de la fracción más fina, se procedió a la separación de tamaños por tamizado, de manera que las determinaciones se centraron sobre la fracción arcilla.

Para identificar la naturaleza de los diferentes tipos de filosilicatos presentes en cada muestra, se utilizaron técnicas de difracción de rayos-X sobre diferentes tipos de muestra. Se trabajó sobre agregados orientados y tamaños menores a 0.1μ . Las muestras sin tratar registran espectros en los que se puede identificar la presencia y tipo de carbonatos y de arcillas presentes. Posteriormente, las muestras se tratan con etilen-glicol y se calientan de forma prolongada a 60°C para reflejar en el difractograma resultante el tipo de expansión que han sufrido las arcillas.

Con esta metodología se puede llegar a identificar el tipo de arcilla presente, y estimar cualitativamente su abundancia.

Como cabía esperar, los resultados indican la presencia generalizada de esmectitas e illitas en mezclas de proporciones variables, aunque también hay otras arcillas: caolinita, sepiolita, paligorskita, etc. en menores porcentajes. Los análisis químicos se efectuaron sobre la fracción inferior a $0.45 \mu\text{m}$.

Para calcular las fórmulas estructurales de las arcillas analizadas se escogieron aquellas muestras en las que según difracción de R-X predominaban las esmectitas sobre las illitas y se consideró el análisis químico total de las muestras. Hay que considerar que las arcillas alumínicas expandibles a 10Å (micas e illitas principalmente) son bastante inertes en el análisis químico. Aunque teóricamente el potasio preferiría incluirse en las estructuras de la illitas, siempre hay una pequeña cantidad que acaba integrándose en las redes de las esmectitas. De esta manera se puede suponer que la única fase presente es una arcilla

esmectítica de tipo 2:1.

Con esta consideración, y siempre teniendo en cuenta su carácter aproximado, se han calculado las fórmulas más probables de las fases analizadas químicamente. Los resultados se presentan en las tablas 5-1, 5-2 y 5-3. En ellas se expresan los coeficientes correspondientes a cada elemento para un fórmula unidad $O_{10}(OH)_2$.

También se incluye en la primera columna, una referencia al tipo o tipos de filosilicatos detectados por difracción de rayos X que acompañan a las esmectitas. Abreviadamente, Sm simboliza esmectita, di, dioctaédrica y tri, trioctaédrica; Ill, illita; Sp, sepiolita; Caol, caolinita.

En general, estas composiciones encajan bastante bien con las fórmulas de esmectitas expresadas por otros autores, como Leguey et al., (1984); García Romero, (1988) o Dominguez Díaz, (1994).

Las fórmulas de esmectitas en las facies arcólicas distales son de carácter más magnésico (más trioctaédrico), y consiguientemente menos aluminico que las que se describen en arcosas proximales o medias.

Se puede observar un cierto gradiente hacia el centro de la cuenca (hacia las facies evaporíticas centrales), por el que aumenta el carácter trioctaédrico de las facies arcillosas (en definitiva, el contenido de magnesio) y los contenidos salinos en general (dolomita, yesos, cloruros).

5.3. CARACTERISTICAS HIDROGEOQUIMICAS EN LOS PERFILES

En el apartado 2.4. ya se hizo referencia a las características hidroquímicas generales de la cuenca del Guadarrama. Como los trabajos anteriores (Rebollo, 1977; Rubio, 1984) abarcan una extensión amplia, sólo cabe realizar apreciaciones esquemáticas en los perfiles en estudio, previas al nuevo muestreo realizado en el presente trabajo.

SERIE G-(Griñón-Batres)	Si	Al	Fe ³⁺	Mg	Ca	Na	K	Σoct.*
9A Ayo. Sotillo (Batres) Sm+Sp	3.81	1.47	.16	.71	.07	.07	.14	2.15
9B Ayo. Sotillo (Batres) Sm+Sp	3.84	1.54	.16	.59	.09	.08	.08	2.14
9C Ayo. Sotillo (Batres) Sm+Sp	3.85	1.55	.16	.57	.08	.09	.03	2.14
10A Campo Tiro (Batres) Sm+III+Caol	3.26	2.22	.45	.23	.07	.07	.10	2.22
10B Campo Tiro (Batres) Sm+III+Caol	3.41	2.11	.37	.25	.07	.06	.09	2.18
MTR-6 Entre Valmojado y Méntrida Sm di.	3.41	2.26		.19	.06	.02	.1	2.18
MTR-10 En Valmojado Sm di.	3.55	2.07		.26	.07	.01	.09	2.16
13A Pol. Fuenlabrada Sm	3.57	1.19	.26	1.39	.05	.12	.18	2.45
13B Pol. Fuenlabrada Sp	3.89	.32	.06	2.54	.03	.06	.03	2.82
13C Pol. Fuenlabrada Sm	3.48	1.62	.37	.69	.06	.13	.20	2.23
13D Pol. Fuenlabrada Sm	3.49	1.62	.40	.68	.07	.08	.17	2.25
13E Pol. Fuenlabrada Sm	3.44	1.71	.45	.57	.04	.19	.13	2.23

* Suma de cargas en posición octaédrica.

Tabla 5-1. Coeficientes estequiométricos para cada elemento considerado en una esmectita de fórmula unidad $O_{10}(OH)_2$. Serie G (Griñón-Batres).

SERIE-T (Pinto-Griñón)	Si	Al	Fe ³⁺	Mg	Ca	Na	K	Ti	Σoct.*
14A Pinto; niveles de yesos y carbonatos. Sm	3.68	.30	.06	2.98	.05	.07	.02	.01	3.03
14B Pinto; arcillas verdes Sm+III	3.66	.58	.14	2.42	.05	.16	.05	.01	2.81
14C Pinto; arenas micáceas. Sm+III	3.53	1.04	.69	.91	.09	.14	.17	.07	2.30
14D Pinto; arcillas rosas. I+Sm	3.71	.50	.19	2.38	.05	.12	.06	.02	2.80
14E Pinto; arcillas rosas III+Sm	3.87	.14	.03	2.92	.04	.09	.01	.005	2.97

* Suma de cargas en posición octaédrica.

Tabla 5-2. Coeficientes estequiométricos para cada elemento considerado en una esmectita de fórmula unidad $O_{10}(OH)_2$. Serie T (Pinto-Griñón).

SERIE-T (Fuensalida-Toledo)	Si	Al	Fe ³⁺	Mg	Ca	Na	K	Σoct.*
26A Fuensalida. Carbonatos	3.73	1.50	.42	.5	.11	.01	.11	2.15
26B Fuensalida. Arcosas. III+Sm	3.48	1.92	.44	.34 4	.08	.02	.14	2.18
29A Barciencia	4.35	.54	.11	1.14	.15	.01	.05	
29B Barciencia. Arenas	3.73	1.54	.29	.62	.11	.01	.11	
C Barciencia. Arenas	3.69	1.53	.33	.41	.28	.03	.24	

* Suma de cargas en posición octaédrica.

Tabla 5-3. Coeficientes estequiométricos para cada elemento considerado en una esmectita de fórmula unidad $O_{10}(OH)_2$. Serie F (Fuensalida-Toledo).

Respecto a la serie G, el perfil Batres-Griñón, la mayoría de las captaciones en zonas de recarga son de tipo bicarbonatado cálcico, pero con una mineralización global más acusada que en el margen derecho del Guadarrama (Molina, 1989), reflejo de la mayor salinidad de la matriz sólida. En zonas de descarga, muy cerca del cauce del río, se localizan captaciones con tipos de agua bicarbonatado sódico, pero con una salinidad tan escasa, que difícilmente se puede relacionar con la entrada de agua por la zona de recarga de Griñón.

La serie T, desde Griñón a Pinto se caracteriza por la presencia de una población de aguas hidroquímicamente muy heterogénea (terrenos de menor permeabilidad), de salinidad elevada (por la mineralogía de las facies en esa zona) y frecuentes síntomas de contaminación antrópica, debidas a captaciones muy someras influidas por actividades agrícolas.

En cuanto a la serie F, Fuensalida-Toledo, es habitual la presencia de facies hidroquímicas netamente magnésicas desde recarga. En la parte baja de la cuenca del Guadarrama y Tajo, las descargas muestran tipos de aguas complejos y de elevada salinidad

Se planteó como objetivo realizar un muestreo que permitiera comprobar la validez de estas observaciones, aumentar la densidad de información disponible en las inmediaciones de los perfiles en estudio, y conseguir mayor definición en algunos parámetros de especial transcendencia en el posterior proceso de modelización de reacciones (p.e. el equilibrio carbonatado).

Por la complejidad de las operaciones experimentales llevadas a cabo y el especial interés en la información aquí obtenida, esta fase se consideró prioritaria en el desarrollo de la presente investigación.

En el apartado 6.5 se realizará una descripción detallada de los resultados obtenidos en la presente investigación.

5.3.1. Muestreo adicional de aguas subterráneas

5.3.1.1. Selección de captaciones

Las captaciones a muestrear se eligieron a partir de la información proporcionada por los diversos inventarios de puntos de agua disponibles, así como de los datos recogidos directamente en campo. Se localizan en una franja de unos 2 km alrededor de los dos perfiles.

Se muestrearon aquellas captaciones que se consideraron de interés para tener una representación de calidades químicas a diversas profundidades y poder así seguir la evolución geoquímica del agua a lo largo de un corte transversal. Fundamentalmente fueron sondeos y pozos, así como un número menor de manantiales. En las series F y G se muestrearon captaciones profundas en las zonas de flujo horizontal, ya que según el modelo de funcionamiento hidráulico, la penetración en profundidad en estas zonas puede ser muy importante. En cambio, para la serie de muestras T debido a la escasa profundidad donde se localiza el límite inferior del acuífero (facies arcillosas salinas), la mayor parte de los puntos de agua muestreados fueron pozos someros.

Las tablas 5-4, 5-5 y 5-6 resumen las características más importantes de las captaciones seleccionadas.

Sólo un pequeño porcentaje de captaciones disponían de documentación técnica básica. En la mayor parte de los casos, los tramos filtrantes recorren toda la longitud del pozo, por lo que las mezclas de aguas de diversos niveles son inevitables.

Las captaciones se encontraban en uso; gran parte, ni siquiera necesitaron bombeo especial para el muestreo, ya que mostraban una constancia muy buena en parámetros químicos, como la temperatura o el pH, indicadores de condiciones estables (Wood, 1976). El resto de pozos y sondeos consiguieron estabilizar sus parámetros con pocos minutos de bombeo previo. Como las captaciones estaban bombeándose, durante el trabajo de campo no se tomó medida del nivel, ya que sólo registraría condiciones dinámicas.

Muestra	Denominación	Localidad	Punto	Altitud (m.s.n.m)	Profundidad (m)	Prof. nivel agua (m)	Prof. filtros (m)
G-01	La Salle	Griñón	sondeo	673	115		
G-02	El Chorro	Batres	manantial	596			
G-03	Canal Isabel II Batres-IV	Griñón	sondeo	678	305	76	32-148 230-295
G-04	El Alerón I	Serranillos del Valle	sondeo	670	108	60	
G-05	El Alerón II	Serranillos del Valle	sondeo	683	108	50	
G-06	Abastecimiento I	Griñón	sondeo	680	190	45	
G-07	Abastecimiento II	Griñón	sondeo	671	120	45	
G-08	El Canto	Serranillos del Valle	sondeo	631	90	20	
G-09	El Canto	Serranillos del Valle	pozo excavado	630	14	10	
G-10	Canal Isabel II. Batres-I.	Batres	sondeo	541	150		70-250
G-11	Canal Isabel II. Batres-II	Batres	sondeo	541	150		25-132
G-12	Abastecimiento	Serranillos del Valle	sondeo	656	175	42	

Tabla 5-4. Resumen datos de inventario de las captaciones muestreadas de la serie G. Primer perfil.

Muestra	Denominación	Localidad	Punto	Altitud (m.s.n.m.)	Profundidad (m)	Prof. nivel agua (m)
T-01	Huerto La Salle	Griñón	pozo excavado	670	40	
T-02	Gabarral	Griñón	sondeo	658	50	30-35
T-03	Vaquería La Vega	Griñón	sondeo	647	130	35
T-04	Antenas CTNE	Griñón	pozo excavado	651	23	22.4
T-05	Granja avícola	Torrejón de la Calzada	sondeo	640	77	
T-06	Danamar	Torrejón de la Calzada	pozo excavado con drenes	646	140	13.1
T-07	La Incubadora	Torrejón de la Calzada	pozo excavado	641	15	
T-08	Huerta	Parla	pozo excavado	640	10	5
T-09	Fundición de hierro	Parla	sondeo	643	50	
T-10	Casa Angel	Parla	pozo excavado	629	12	
T-11	Granja el Droguero	Parla	sondeo	634	20	
T-12	Camino Parla-La Veguilla	Pinto	pozo excavado	614		
T-13	La Veguilla	Pinto	pozo excavado	608	12	

Tabla 5-5. Resumen datos de inventario de las captaciones muestreadas de la serie T. Primer perfil.

Muestra	Denominación	Localidad	Punto	Altitud (m.s.n.m.)	Profundidad (m)	Prof. nivel agua (m)
F-01	Abastecimiento	Fuensalida	sondeo	578	122	20
F-02	Granja	Fuensalida	sondeo	591	99	
F-03	Abastecimiento	Huecas	sondeo	555	128	
F-04	La Dehesilla	Huecas	manantial	540	-	
F-05	Estación RENFE	Villamiel de Toledo	pozo excavado	478	23	
F-06	Casas de Argance	Villamiel de Toledo	sondeo	500	170	
F-07	Abastecimiento	Villamiel de Toledo	sondeo	492	180	
F-08	Alcavín Bajo.	Bargas	pozo excavado	450	8	
F-09	Alcavín Bajo. Pozo del eucalipto.	Bargas	pozo excavado	448	12	4
F-10	Mazarabeas Altas	Bargas	pozo excavado	505	28	
F-11	Casas de Montecillo	Toledo	sondeo	458	60	
F-12	Casas de Estiviel	Toledo	pozo excavado	447	30	

Tabla 5-6. Resumen datos de inventario de las captaciones muestreadas de la serie F. Segundo perfil.

En cada punto se siguió una metodología de muestreo precisa que permitiese garantizar la reproducibilidad y precisión de las medidas y la comparación de resultados de diferentes captaciones.

Siempre se procuró tomar las muestras lo más cerca posible de su salida de la captación, a fin de minimizar los posibles procesos de alteración: contaminación, precipitación de solutos, intercambio de gases con la atmósfera, pérdida de presión y temperatura, etc.

Se analizaron "in situ" algunos parámetros de especial inestabilidad: temperatura, conductividad, pH, alcalinidad y oxígeno disuelto (éste último sólo en el perfil de la serie F). El resto de análisis se efectuaron en laboratorio, por lo que se tomaron ciertas precauciones para preservar su integridad. En cada punto se recogieron volúmenes de muestra suficientes para determinar conductividad, pH, iones mayoritarios, algunos minoritarios y sílice, y los isótopos oxígeno-18, deuterio y carbono-13. El tipo de envase utilizado y las técnicas de preservación aplicadas se ajustaron a la clase de análisis a realizar en laboratorio.

Las campañas de muestreo se realizaron durante el verano de 1987 (primer perfil: series G y T) y en el primer trimestre de 1988 (segundo perfil: serie F).

5.3.1.2. Análisis "in situ" de constituyentes inestables

Ciertos parámetros de especial inestabilidad física o química deben determinarse en campo si se quiere tener una información representativa de las condiciones del medio acuífero. En la actualidad, existe una gama muy completa de equipos portátiles que facilitan enormemente la realización de los análisis in situ.

En primer lugar se consultaron las numerosas referencias bibliográficas disponibles sobre el tema, con objeto de documentar y asesorar convenientemente la idoneidad de técnicas y procedimientos a seguir en cada operación. Entre las referencias consultadas están los siguientes: Wood (1976), Scalf et al. (1981), Hull et al. (1985), Reardon (1986), Coletto

y Maestro (1988), Matía (1988), etc.

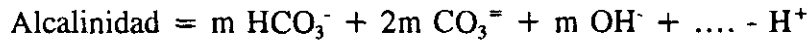
La temperatura del agua es un parámetro clave en estudios geoquímicos y debe determinarse inmediatamente después de emerger el agua de la formación acuífera. La medida es sencilla, y se puede realizar fácilmente con un simple termómetro de mercurio (como el utilizado en esta investigación), tomando la precaución de dejar que se establezca equilibrio térmico entre éste y el agua. Conviene que la precisión registrada sea de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ (Wood, 1976).

La conductividad específica también es un parámetro que interesa medir en campo. Es un índice muy útil para conocer si se han producido alteraciones de importancia entre las condiciones de campo y laboratorio (precipitación de sales, contaminación accidental, etc.). Generalmente, para evitar las indeterminaciones causadas por la dependencia de la conductividad con la temperatura, las medidas se refieren a 25°C . En campo, se utilizó un conductímetro marca HI 8333, con compensación automática de temperatura. La calibración de todos los aparatos eléctricos debe ser una operación rutinaria frecuente para asegurar el correcto funcionamiento del equipo y en este caso, se realizó diariamente.

La medida de pH es imprescindible para controlar cómo se comporta el equilibrio carbonatado en el medio acuoso, ya que el CO_2 se equilibra rápidamente con la atmósfera, variando rápidamente las condiciones del sistema (Reardon, 1986). Se empleó para su determinación un pH-metro portátil ORION SA-250, de fácil manejo y calibración, y con compensación automática de temperatura, combinándolo con un electrodo de pH tipo Ross (muy estable y de respuesta rápida). El electrodo es la parte sensible del circuito. Mide la diferencia de potencial que se establece entre la actividad de los hidrogeniones en solución y un potencial de referencia constante.

La medida se realiza, una vez calibrado el instrumento, en condiciones de suave agitación. En ciertos casos se observó una lenta estabilización de valores, debida a la baja corriente eléctrica que se moviliza en soluciones acuosas débilmente mineralizadas.

La medida de la alcalinidad determina la capacidad de un agua para neutralizar ácidos (Stumm y Morgan, 1981). En general, en los sistemas acuosos naturales, el equilibrio carbonatado es el principal agente regulador de esta acidez,



Es aconsejable medir este parámetro en campo, ya que hay diversos procesos, como la precipitación de carbonatos o la oxidación de iones metálicos, que pueden afectarle durante su almacenamiento. La determinación se realiza sobre una muestra previamente filtrada (ver más adelante, en 5.3.2.1).

El método más usual para su análisis consiste en la valoración de la solución con un ácido fuerte (en este caso, H_2SO_4 0.05N). Para determinar el punto final, se puede utilizar un indicador colorimétrico (bromocresol verde, anaranjado de metilo, etc.).

Sin embargo, para evitar la dificultad de detectar el viraje de forma exacta, en esta ocasión se prefirió realizar un seguimiento de la evolución de las variaciones de pH registradas durante la adición de ácido (valoración potenciométrica) (Coletto y Maestro, 1988). Es conveniente que la reacción se produzca con una suave agitación para lo que se utilizó un agitador magnético portátil. La cantidad de ácido empleada para conseguir las inflexiones de pH que se van registrando, determina las concentraciones de bicarbonato y carbonato presentes en el agua.

Respecto al oxígeno disuelto, hay diversas maneras de determinarlo en campo (potenciometría, polarografía, reacción química, etc.). En esta campaña, se utilizó una modificación del método químico colorimétrico Winkler (APHA-AWWA-WPCF, 1989). En éste, el oxígeno oxida a un reactivo de Mn^{++} en medio básico, formando MnO_2 , que a su vez actúa como oxidante frente a otro reactivo con iones I^- , esta vez en medio ácido. El I_2 liberado en la última reacción tiñe la solución de amarillo, que posteriormente se valora con tiosulfato sódico pasando a incolora. La cantidad de valorante utilizado cuantifica la concentración original de oxígeno disuelto en agua.

La determinación del oxígeno tropieza con los inconvenientes propios del muestreo de gases, por lo que hay que extremar las precauciones que eviten la aireación de la muestra.

En las tablas 5-7, 5-8 y 5-9 se recogen los resultados obtenidos "in situ" para cada serie de puntos muestreados.

En cuatro captaciones del total (G01, T05, T09 y T10), hubo que muestrear el agua después de haber pasado por un depósito intermedio, ya que no existía la posibilidad de hacerlo antes. En estos casos, no tiene sentido realizar las determinaciones "in situ", por lo que sus casillas están vacías.

5.3.1.3. Técnicas de preservación de muestras

Aunque es prácticamente imposible obtener una perfecta estabilización de todos los constituyentes de un agua en el tiempo, existen diversas técnicas que pueden retardar los cambios químicos y biológicos que, de manera inevitable, se producen en el agua durante su almacenamiento.

En la bibliografía se pueden encontrar amplias referencias sobre este tipo de métodos de preservación (Scalf et al., 1981; Hull et al., 1985; Reardon, 1986; Lico et al., 1982; Skougstad et al., 1979).

En primer lugar, una correcta elección del tipo de recipiente para el muestreo evitará que los parámetros de interés se vean afectados por el contacto del agua con el material del envase (adsorción, lixiviado, evaporación, etc.).

En el trabajo de campo que aquí se describe, las muestras de análisis químicos se recogieron en botellas de polietileno de 250 mL con tapones especiales (polyseal) que facilitan no dejar burbujas en el interior. En las muestras destinadas al análisis de sílice no se puede emplear vidrio, ya que éste puede disolverse y pasar a solución.

Denominación	Temperatura °C	Conductividad μS/cm	pH	HCO ₃ ⁻ (CO ₃ ²⁻) mg/L
G01	-	-	-	-
G02	16.4	400	7.24	210.4
G03	18.2	569	7.53	264.7
G04	18.8	570	7.40	256.5
G05	17.5	546	7.35	268.7
G06	18.2	530	7.41	233.9
G07	19.2	602	7.66	253.7
G08	16.7	758	7.37	286.0
G09	15	1562	7.27	363.5
G10	20.8	370	8.97	164.7 (10.2)
G11	21.2	390	8.65	150.7(4.5)
G12	19.2	625	7.44	292.5

Tabla 5-7. Resultados determinaciones "in situ" para las muestras del perfil G (Bates-Griñón)

Denominación	Temperatura °C	Conductividad μS/cm	pH	HCO ₃ ⁻ mg/L
T01	15.6	1850	7.89	240.3
T02	16.8	970	7.18	351.7
T03	16.7	670	7.98	225.9
T04	18.2	470	7.71	131.4
T05	-	-	-	-
T06	15.5	770	6.83	143.6
T07	22.1	400	6.71	43.9
T08	14.5	1269	7.73	339.2
T09	-	-	-	-
T10	-	-	-	-
T11	16.5	970	7.78	441.3
T12	15.9	484	7.57	401.7
T13	16.7	3180	7.39	563.9

Tabla 5-8. Resultados determinaciones "in situ" para las muestras del perfil T (Griñón-Pinto)

Denominación	Temperatura °C	Conductividad μS/cm	pH	O ₂ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L
F01	18.5	160	6.95		110
F02	-	312	7.30		160
F03	19.0	416	7.60		180
F04	15.2	744	7.25	6	375
F05	17.0	1088	7.79	7	400
F06	18.0	382	7.49	8	190
F07	18.8	351	7.80	8	185
F08	13.9	1800	7.37		>670
F09	12.8	1618	7.43		>672
F10	8.9	905	7.45	6	345
F11	10.5	1265	7.11	9	280
F12	18.8	1800	7.09		360

Tabla 5-9. Resultados determinaciones "in situ" para las muestras del perfil F (Fuensalida-Tajo)

Para los isótopos oxígeno-18 y deuterio se utilizaron botes de vidrio de 60 mL para evitar la evaporación por las paredes del plástico. Fueron de color ámbar, con el fin de evitar procesos de descomposición biológica (Gasparini, 1988).

En el caso del carbono-13, la muestra se tomó en envases de pyrex de 1 L de capacidad, ya que por una parte, el plástico no es conveniente por su permeabilidad al CO₂, y por otra, este tipo de vidrio es muy inerte a reacciones, por lo que se pudo realizar directamente la posterior precipitación de carbonatos en el laboratorio.

Antes del muestreo, todas las botellas se lavaron con HCl 1M durante un mínimo de 8 horas, y después se enjuagaron repetidamente con agua destilada.

Una vez en el campo, la primera operación para preservar las muestras es la

filtración. Es una práctica general (Reardon, 1986) que pretende eliminar la fracción de mayor tamaño (sedimentos, coloides, bacterias, carbonatos en suspensión...) que haya podido incorporarse al agua en las inmediaciones de la captación o en las conducciones, por arrastre violento. Si no se eliminan, estos componentes pueden ocasionar la pérdida de representatividad de la muestra antes de llegar al laboratorio.

En una muestra filtrada, se puede asegurar que los resultados analíticos realmente representan a la fracción en disolución (fundamentalmente iónica) y pueden ser tratados según los conceptos químicos y termodinámicos básicos.

La filtración se realizó en campo, evitando el contacto con el aire, con membranas Millipore o Nucleopore de tamaño de poro de 0.2 ó 0.45 μ . La operación requiere una presión que fuerce el paso del agua a través de la membrana, lo que se obtiene utilizando un circuito con bomba peristáltica y portafiltros en línea con él.

Se filtraron todas las muestras, excepto las destinadas a análisis de ^{18}O y D, en las que no tiene sentido su aplicación, ya que en el laboratorio se mide directamente la composición isotópica de la molécula de agua, sin que interfiera el resto de componentes que la acompañan.

Una vez obtenidas las muestras filtradas, se pasó a conservarlas de la manera más idónea en cada caso. Siguiendo las recomendaciones de diferentes fuentes bibliográficas (Scalf et al., 1981; Hull et al., 1985, etc.) se acidificaron las muestras destinadas al análisis de cationes, con ácido nítrico concentrado ultrapuro en proporción 1 mL por cada litro de solución (Wood, 1976). De esta forma, se pretende reducir en lo posible los procesos de precipitación, oxidación y adsorción de iones metálicos en las paredes de la botella, puesto que a estos pH, la velocidad de estas reacciones es muy lenta.

Así mismo, para el análisis de aniones, las muestras se transportaron al laboratorio en neveras portátiles refrigeradas a unos 4°C, para retrasar la cinética de las reacciones de alteración de la muestra.

Las botellas destinadas al análisis de los isótopos estables del agua (^{18}O y D) no necesitaron ninguna precaución especial para su conservación más que la protección del color ámbar contra la degradación bacteriana, y las paredes de vidrio contra la evaporación.

En cambio, para analizar ^{13}C de la muestra se requirió una laboriosa metodología, que indicó el laboratorio de análisis (del US Geological Survey, en Reston - Virginia, USA). Después de tomar 1 L de agua filtrada en envase pyrex, se procedió en laboratorio, el mismo día de muestreo, a la precipitación de todas las especies de carbono inorgánico disuelto, como carbonato de estroncio.

Para ello, se añadían 50 mL de cloruro de estroncio amoniacal a la muestra de 1 L de la que previamente se habían desalojado 50 mL de agua, y se agitaba con energía. (El reactivo se preparaba con 200 g de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1 L de $\text{NH}_4(\text{OH})$, dejando reposar durante 48 horas, y decantado después). La reacción se dejaba transcurrir a $\text{pH} > 10$ durante unas 48 horas, obteniendo un precipitado blanco, que se decantaba y se enviaba al laboratorio de análisis.

No se necesita ninguna precaución especial para el muestreo de agua destinada al análisis isotópico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, sólo es conveniente la filtración previa por $0.45 \mu\text{m}$ de manera que no haya interferencias con los carbonatos durante el almacenamiento.

5.3.2. Resultados analíticos

Las muestras, debidamente preservadas, se enviaron de forma inmediata al laboratorio de la División de Recursos Hidráulicos del U.S. Geological Survey en Reston (Virginia, USA), para proceder a su análisis completo. Desafortunadamente, diversos problemas durante el transporte (rotura de algunas muestras, inspección en aduanas, etc.) y en el laboratorio (problemas con instrumentación) han hecho que falten algunas determinaciones en ciertas muestras.

5.3.2.1. Técnicas analíticas empleadas

La conductividad y el pH se determinaron de forma similar al campo, utilizando un conductivímetro y un pH-metro combinado con un electrodo.

Los cationes mayoritarios (calcio, magnesio, sodio y potasio) y traza (estroncio y litio) se analizaron por espectroscopía de absorción atómica, con una precisión de ± 0.1 mg/L para valores inferiores a 10 mg/L y de ± 1 mg/L para valores superiores.

La cromatografía iónica fue la técnica empleada para las determinaciones de sulfato, cloruro, nitrato y bromuro. La precisión del método es semejante al caso anterior, excepto para el bromuro que se determinó con un error de ± 0.01 mg/L para contenidos inferiores a 1 mg/L y con un margen de ± 0.1 para valores más elevados.

El ion bicarbonato, como en el caso de la determinación en campo, se analizó con una valoración potenciométrica, utilizando una solución standard de ácido sulfúrico 0.01639 N (previamente standarizada con carbonato sódico). El procedimiento consiste en registrar las variaciones de pH que se producen al incrementarse el agente valorante en solución. La precisión del método es de ± 1 mg/L para valores inferiores a 999 mg/L.

Para determinar el fluoruro, se empleó el método colorimétrico SPANDS. Este método se basa en la reacción en medio ácido del reactivo SPANDS (sal trisódica del ácido 4,5-dihidroxi-3-parasulfofenilato-2,7-naftaleno disulfónico) con el circonio, para formar un precipitado de color rojo.

A su vez, el ion fluoruro interviene en la reacción secuestrando el circonio del complejo formado para formar un compuesto incoloro. El efecto global es una decoloración que puede cuantificarse con un espectrofotómetro. Con este método, se evita la interferencia con los sulfatos. La precisión del método se cifra en ± 0.1 mg/L para concentraciones inferiores a 1 mg/L.

En el caso de la sílice, se siguió la técnica colorimétrica del azul de molibdato, basada en la reacción del ácido silícico en solución con el molibdato amónico, que forma un complejo silico-molibdato de color amarillo, que puede reducirse por el sulfito sódico para formar otro compuesto de intenso color azul. La precisión del método se estima en ± 0.1 mg/L para concentraciones inferiores a 10 mg/L y de ± 1 mg/L para superiores.

Los fosfatos pueden interferir en la reacción, por lo que para evitarlo, el medio debe ser ácido. Otras especies que pueden interferir en la determinación son el sulfuro de hidrógeno, que se elimina calentando la muestra acidificada hasta ebullición, y los iones férrico y ferroso, que se evitan añadiendo $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ (etilen diamino tetraacetato disódico), que a su vez impiden la precipitación de sulfito cálcico.

En cuanto a las determinaciones de relaciones isotópicas de especies estables, se requiere la utilización de técnicas de espectrometría de masas de alta resolución, ya que deben separar isótopos de pesos atómicos muy semejantes. Además, los procedimientos de calibración deben ser muy escrupulosos y rutinarios para llegar a resultados fiables de alta calidad, lo que en el laboratorio de análisis del USGS se consigue según las especificaciones del National Bureau of Standards.

En la presente investigación se analizaron las relaciones isotópicas existentes en la molécula del agua: $\delta^2\text{H}$ (relación entre los isótopos de hidrógeno y deuterio), $\delta^{18}\text{O}$ (relación entre ^{18}O y ^{16}O). En ambos casos los resultados se expresan por comparación con el patrón SMOW (Standard Meteoric Ocean Water), con una precisión de ± 0.05 ‰ SMOW.

Así también se determinó la relación $\delta^{13}\text{C}$ (relación entre ^{12}C y ^{13}C) en el precipitado de SrCO_3 obtenido previamente (ver apartado 5.3.1) a partir de la muestra de agua, esta vez tomando como referencia la composición de un fósil de carbonato, el standard PDB (Bellemitella americana de la Formación Pee Dee del Sur de Carolina, USA), con una precisión de ± 0.05 ‰ unidades

También se dispone de algunos datos sobre la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ determinados en el Centre de Geochimie de la Surface (Strasbourg. Francia) gentilmente analizados por el Dr. Norbert Clauer.

5.3.2.2. Datos obtenidos

En las tabla 5-10, 5-11 y 5-12 se adjuntan los resultados analíticos químicos obtenidos en laboratorio para las tres series de muestras estudiadas.

Así mismo, en las tablas 5-13, 5-14 y 5-15 se recogen los datos relativos a las determinaciones isotópicas ^{18}O , D, ^{13}C y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que pudieron llevarse a cabo. Las dificultades analíticas de este tipo de determinaciones y los recursos económicos del proyecto han limitado mucho el número total de análisis realizados.

	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	mg/L										
			Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Sr ⁺⁺	SiO ₂
G01	494	7.71	46	12.8	34	2.34	34	194	17.7	24.8	0.4	0.43	31.8
G02	516	7.79	46.8	9.5	30.1	3.51	22	194	24.9	16.7	0.4	0.43	37.2
G03	576	7.83	57.6	16.8	39.1	2.34	30.9	245.8	33.1	19.8	0.4	0.43	34.2
G04	547	7.81	50.8	13.7	23.9	1.79	19.9	249.5	34.6	11.8	0.4	0.26	34.8
G05	561	7.85	51.6	15.8	35	1.99	20.9	259.9	37.4	14.9	0.4	0.52	37.8
G06	519	7.79	44	15.8	32	2.11	24.1	219.6	29.8	19.2	0.3	0.52	34.8
G07	580	7.85	56	15.8	36	2.57	41.9	249.5	25.0	21.1	0.3	0.52	33
G08	800	7.73	88	16.8	46.9	4.09	63.2	280	69.1	27.3	0.3	0.61	37.8
G09	1660	7.71	203.6	35.5	85.1	16.9	212.6	350.1	177.6	102.3	3.0	1.30	42.0
G10	350	8.48	3.6	1.2	73.8	0.9	12.1	154.9	19.2	3.16	0.5	0.024(*)	9.6
G11	367	8.25	5.2	2.2	69.9	0.7	13.1	159.8	36.5	3.22	0.4	<0.01	13.8
G12	642	7.65	66	16.8	37.9	2.34	31.9	275.1	51.8	15.0	0.4	0.61	34.2

(*) Concentración determinada en el Centre de Geochimie de la Surface, Strasbourg, France.

Tabla 5-10. Resultados químicos de laboratorio para las muestras de la serie G (Bates-Griñón)

	Cond. $\mu\text{S/cm}$	pH	mg/L											
			Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Sr ⁺⁺	Li ⁺	SiO ₂
T01	2140	7.90	301	59.3	100	1.9	175.4	224	515	265	1.1	2.61	-	45.6
T02	991	7.88	106	28.5	63	3.9	74.2	340	122	44	0.5	0.96	-	40.2
T03	723	8.00	52	23.7	48	4.7	74.2	230	56.6	5.8	0.3	0.62	-	18.0
T04	478	7.68	32	14.9	32	1.9	24.1	140	56.7	16.1	0.3	0.43	-	40.8
T05	500	8.05	16.8	15.8	56	3.5	46.1	195	18.2	8.7	0.3	0.26	-	31.2
T06	800	7.35	95.6	22.8	22	0.3	29.1	145	151.7	99.8	0.3	0.61	-	31.2
T07	385	7.21	28	9.8	19	2.4	12.1	45	47	70.7	0.2	0.26	-	33.0
T08	1360	7.72	114	61.2	78	4.0	122	325	228.5	6.6	0.5	1.22	0.09	30.0
T09	1020	7.51	84.8	42.5	60	2.7	47.9	240	224.6	53	0.4	0.87	0.09	34.2
T10	890	7.80	70.8	58.3	23	3.5	27	319	116.2	55	1.1	0.78	0.09	67.8
T11	1040	7.80	48.8	82.1	45	5.8	35	447	103.7	60	1.6	0.96	0.09	60.0
T12	874	7.76	36.8	71	41	2.9	23.1	385	122.9	24.1	2.0	0.52	0.19	31.8
T13	3280	7.61	254	326	138	5.1	75.3	546	1614	38.1	2.0	2.7	0.4	46.8

Tabla 5-11. Resultados químicos de laboratorio para las muestras de la serie T (Griñón-Pinto)

	pH	mg/L												
		Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Sr ⁺⁺	Li ⁺	SiO ₂	Br ⁻
F01	7.85	21	3.3	23	0.6	8.7	105	7.8	21	0.2	0.2	0.1	43	0.06
F02	8.08	42	6.9	28	1.2	30	160	12	21	0.3	0.34	0.1	40	0.16
F03	8.16	11	2.5	87	4.7	47	170	24	17	0.3	0.08	0.1	14	0.27
F04	8.02	81	27	64	27	53	360	66	44	0.6	0.78	0.1	43	0.19
F05	8.21	48	124	78	3.9	83	385	291	102	2.0	1.1	0.1	27	0.16
F06	8.23	10	12	90	1.6	40	185	33	16	0.4	0.09	-	13	0.23
F07	8.26	5.2	7.5	88	1.6	22	180	39	13	0.7	0.02	-	10	0.11
F08	7.72	78	77	184	83	209	580	234	81	0.4	1.5	0.1	31	0.42
F09	7.89	78	61	164	25	135	580	167	59	0.5	1.1	0.1	35	0.36
F10	8.05	100	31	64	3.5	61	340	73	113	0.7	1.3	0.1	31	0.41
F11	8.03	155	36	85	4.9	114	270	310	74	0.5	1.1	-	26	0.24
F12	7.57	217	92	138	6.3	170	280	728	78	0.6	2.7	-	29	0.20

Tabla 5-12. Resultados químicos de laboratorio para las muestras de la serie F (Fuensalida-Tajo)

Denominación	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	$\delta^2\text{H}$ (‰ SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
G01	-	-	-	
G02	-7.90	-	-13.55	
G03	-8.00	-55.50	-12.75	
G04	-6.80	-	-12.45	
G05	-6.65	-	-13.10	
G06	-6.90	-	-13.25	
G07	-6.90	-	-	
G08	-6.50	-47.50	-13.55	
G09	-5.85	-	-13.75	
G10	-7.65	-	-	0.711596
G11	-7.85	-	-13.85	
G12	-7.80	-	-	0.712139

Tabla 5-13. Resultados de los análisis isotópicos realizados en las muestras de la serie G (Bates-Griñón).

Denominación	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	$\delta^2\text{H}$ (‰ SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
T01	-7.55	-54.00	-10.55	0.710603
T02	-6.90	-	-14.00	0.710507
T03	-	-	-13.60	-
T04	-7.05	-50.50	-13.80	0.709086
T05	-	-	-	-
T06	-	-	-18.10	-
T07	-7.00	-	-14.75	0.712139
T08	-7.70	-	-13.10	-
T09	-7.75	-	-	0.712594
T10	-	-	-	0.709974
T11	-6.85	-	-	0.709874
T12	-6.10	-	-	0.709972
T13	-5.80	-47.50	-	-

Tabla 5-14. Resultados de los análisis isotópicos realizados en las muestras de la serie T (Griñón-Pinto).

Denominación	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)
F01	-	-17.50
F02	-7.9	-13.60
F03	-8.00	-13.60
F04	-6.80	-15.05
F05	-6.65	-11.75
F06	-6.90	-12.95
F07	-6.90	-12.85
F08	-6.50	-13.50
F09	-5.85	-14.25
F10	-7.65	-12.25
F11	-7.85	-12.50
F12	-7.80	-12.25

Tabla 5-15. Resultados de los análisis isotópicos realizados en las muestras de la serie F (Fuensalida-Tajo).

6. ANALISIS PREVIO DE LA INFORMACION EXPERIMENTAL

A partir de los datos analíticos obtenidos se puede observar en una primera aproximación como:

- existe una gran variedad de tipos hidroquímicos. Se aprecian diferencias acusadas entre muestras relativamente próximas.
- No parece cumplirse una evolución "típica" en muestras supuestamente relacionadas según la línea de flujo (ITGE, 1989) (aumento de mineralización global, de cloruros, de sulfatos).

Antes de comenzar el proceso de modelización se hace necesario clarificar los tipos y relaciones entre las aguas muestreadas. Con este fin a continuación se procederá al análisis pormenorizado de cada uno de los parámetros determinados, para concluir con una agrupación de muestras coherente con estos datos, que permita orientar la posterior modelización de las reacciones en el acuífero (capítulos 7 a 9).

6.1. TEMPERATURA

La temperatura del agua subterránea viene condicionada, en primer lugar, por la temperatura media de infiltración, que posteriormente se ve incrementada por el gradiente geotérmico (media de 1°C cada 33 m) durante el movimiento de penetración del agua en el acuífero.

Si bien éstos son los dos factores principales que regulan la posterior temperatura del agua en las captaciones, la interpretación reviste ciertas complicaciones. La representación temperatura del agua-profundidad de la captación, sólo podría tener sentido en áreas de recarga, si las cotas de las captaciones muestreadas fueran semejantes y el agua extraída procediese de un tramo bien localizado. En descarga, aunque la captación sea somera, se recogen flujos de largo recorrido con mayores temperaturas. Sin embargo, las mezclas de

agua de flujos de recorridos más cortos que se producen en estas zonas amortiguan las contribuciones de los niveles más profundos del acuífero.

Los manantiales y pozos que captan flujos locales o microlocales, tienen una temperatura muy influida por la ambiental. Esto es debido a que las oscilaciones atmosféricas pueden transmitirse en el medio sólido a cierta profundidad, incluso hasta 15-17 m en medios no consolidados (Custodio y Llamas, 1983). Las captaciones que sólo pudieron ser muestreadas después de que el agua hubiera atravesado largas conducciones, depósitos, etc. hay que descartarlas en este análisis, ya que la temperatura debe estar alterada.

El valor de la temperatura media de infiltración del agua en el acuífero pocas veces puede evaluarse de manera exacta, pero se puede estimar a partir de los valores de temperatura atmosférica media anual de la zona, considerando que en estas latitudes, como las lluvias se producen en las estaciones "frías", la temperatura media de recarga será algo inferior a la media atmosférica.

Como se refleja en la tabla 2-1 (apartado 2.2.), las temperaturas medias ambientales locales son del orden de 15- 16°C, por lo que en principio se considerará una temperatura de recarga en torno a unos 14.5°C. En cuanto al gradiente geotérmico de la zona, se puede tomar cercano al establecido mundialmente, 1°C cada 33 m.

En la serie G (ver tablas 5-4 y 5-7), las captaciones que presentan una temperatura más elevada son las de descarga G10 y G11, con 20.8 y 21.2°C respectivamente. Esto significa una profundidad media de penetración de los flujos desde recarga entre 200 y 220 m. Considerando que en estos puntos confluyen flujos profundos y someros, las profundidades de penetración pueden ser mucho mayores (incluso de 400-500 m).

Hay que reseñar que en G03, la captación llega a 305 m, pero no registra una temperatura de acuerdo a esta considerable profundidad. En teoría, se podría pensar en unos 23°C, mientras que en la práctica, sólo se registra 18.6°C. La dificultad en muestrear el agua justo a la salida de la captación (tuvo que pasar un cierto tramo de tuberías), así como la probable mayor contribución de los niveles más someros al caudal total (son más

productivos), puede ser la causa de esta discrepancia.

En la serie T (ver tablas 5-5 y 5-8), la captación más profunda llega a 130 m, y registra una temperatura del agua de 16.7°C, sólo unos 2.2 °C más que la temperatura supuesta de recarga (14.5°C). Esto supone una profundidad media de penetración de unos 73 m. La temperatura más elevada, 22.1°C registrada en T07, de sólo 15 m de profundidad, debe estar influida por la temperatura ambiental (el muestreo se realizó en época estival, a finales de julio-principios de agosto).

En cuanto a la serie F (tablas 5-6 y 5-9), las temperaturas máximas que se registraron están en torno a 19°C. Esto significa una profundidad media de penetración de estos flujos de unos 150 m. Las captaciones más profundas seguramente registran un valor promediado, por mezcla de distintos niveles.

6.2. CONDUCTIVIDAD

Este parámetro es un indicador cualitativo muy significativo del grado total de mineralización de las aguas en cada perfil. En la tabla 6-1 se recogen los intervalos en los que oscilan las medidas para cada serie estudiada, así como los valores medios obtenidos. En las tablas 5-7, 5-8 y 5-9 se tabulan los resultados para cada punto.

Serie	Intervalo ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Valor medio ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
G	370 - 1562	629
T	400 - 3180	1103
F	160 - 1800	903

Tabla 6-1.- Intervalo de variación y valores medios de conductividad.

A la hora de comentar los valores registrados hay que tener en cuenta que la conductividad en una muestra de un agua subterránea depende de diversos factores: tiempo de permanencia en el sistema de flujo, litología de los materiales atravesados, mezcla de flujos en la captación muestreada, procesos de contaminación, etc.

Las zonas puramente detríticas presentan aguas con muy escasa mineralización, mientras que al aumentar el porcentaje de carbonatos y otras sales solubles en la matriz sólida, también se incrementan los valores de conductividad en las aguas.

Por otra parte, las aguas en recarga, por el menor tiempo de interacción agua-roca, se encuentran menos mineralizadas que en descarga. Es ésta la razón que puede explicar las observaciones de gradiente de conductividad en profundidad para algunas captaciones.

Así, los sondeos situados en recarga en la serie F muestran valores de conductividad bajos, y va progresivamente aumentando este parámetro a medida que se mueven a lo largo del sistema de flujo. Este gradiente coincide a su vez con un aumento gradual de materiales de alta solubilidad en la matriz sólida.

En cambio, en el perfil de la serie G, las observaciones no siguen la tendencia esperada. En recarga, cerca de la localidad de Griñón, las conductividades registradas son elevadas, ya que la litología de la zona es rica en minerales de alta solubilidad. Sin embargo, en la previsible zona de descarga, en las inmediaciones del río Guadarrama, los sondeos G10 y G11, presentan conductividades significativamente inferiores. Esta discrepancia se observa también en otras características, como se verá en próximos apartados.

Por otra parte, hay que hacer notar que muchos manantiales y pozos excavados de gran diámetro, están muy expuestos a procesos de alteración, en especial si se encuentran en litologías de baja permeabilidad. La incorporación de sustancias contaminantes al agua produce un aumento sustancial de su conductividad eléctrica. A su vez esto se traduce en una alteración importante de los contenidos iónicos originales. En la serie T se pueden identificar un número importante de captaciones someras afectadas, en las que se registran contenidos elevados de nitratos. También en las series G y F hay puntos de agua con evidentes síntomas

de contaminación (ver apartado 6-5). Estas muestras hay tratarlas con cuidado y mucha reserva.

6.3. ALCALINIDAD Y pH

No sólo en sistemas geológicos carbonatados, sino también en medios detríticos fundamentalmente silicatados, es necesario considerar los procesos relacionados con el equilibrio carbonatado, al ser el contenido en CO_2 en el agua el principal agente que controla los procesos de hidrólisis de silicatos y de disolución de minerales carbonatados.

De ahí la necesidad de cuantificar de forma precisa y representativa los valores de pH y alcalinidad en agua, de manera que quede definida la distribución de las especies $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{=}$ en disolución. Esta es la razón de haber analizado alcalinidad y pH tanto en campo como en laboratorio. Los resultados para cada punto se reúnen en las tablas 5-7 a 5-12.

En el caso de la alcalinidad, las diferencias de valores determinados en campo y en laboratorio no son importantes. En el apartado 5.3.1.1 se indicó que los principales procesos de alteración que afectan a este parámetro son la precipitación de carbonatos y la oxidación de iones metálicos. En general se puede decir que en las muestras estudiadas, estos procesos no se han producido más que en casos puntuales, por lo que la alcalinidad se ha mantenido conservativa en el tiempo.

En la figura 6-1 se ha representado las variaciones entre la alcalinidad de campo y de laboratorio. Sólo se aprecian tres muestras en la serie F (F08, F09 y F12) con diferencias de consideración; en el resto son mínimas. Por tanto, salvo en los tres casos mencionados será prácticamente equivalente referirse a la determinación de campo y a la de laboratorio.

Hay que señalar que dentro de cada perfil en estudio el rango de variación de la alcalinidad es muy amplio. En la tabla 6-2 se expresan los intervalos de variación y las medias obtenidas para cada serie en las alcalinidades en campo y laboratorio.

Serie	HCO ₃ ⁻ campo (mg/L)		HCO ₃ ⁻ lab. (mg/L)	
	Intervalo	Media	Intervalo	Media
G	155 - 363	251	155-350	237
T	44 - 564	288	45-546	275
F	110 - 670	327	105-580	300

Tabla 6-2.- Intervalo de variación y valores medios de alcalinidad.

El menor rango de variación se aprecia en la serie G. La mayor parte de las muestras en esta serie están localizadas en materiales detríticos silicatados con altos porcentajes en carbonatos.



Figura 6-1. Representación de las variaciones de alcalinidad entre campo y laboratorio.

En la serie T, los materiales son muy salinos y poseen gran cantidad de carbonatos en la matriz sólida. Además, en muchas muestras en las que se aprecian indicios de contaminación, la descomposición de la materia orgánica puede originar una elevada concentración de carbono en solución. Así se observan valores muy altos en algunas de las muestras estudiadas. Las muestras T04 y T07, que muestran los valores menores de alcalinidad, parecen responder a un comportamiento de la captación tipo aljibe, almacenando agua de lluvia.

Al analizar los valores de alcalinidad en la serie F se aprecian dos poblaciones muy diferentes, por lo que el valor medio no es representativo del total. Las captaciones localizadas en las zonas detríticas silicatadas presentan alcalinidades bajas. Mientras, los máximos de alcalinidad se encuentran en pozos excavados F08 y F09, próximos al Guadarrama (zona de descarga), afectados por procesos de contaminación, y en los que se aprecian considerables variaciones entre las medidas "in situ" y en laboratorio.

En lo que respecta a los valores de pH, en la tabla 6-3 se recogen los intervalos de variación para cada serie estudiada, así como los valores medios. En la figura 6-2 se aprecian las acusadas diferencias que se registran entre campo y laboratorio. En general, los valores obtenidos en el laboratorio son mayores que los de campo. Las aguas subterráneas, una vez que emergen a la superficie, tienden a equilibrar su presión parcial de CO₂ con la atmósfera, hecho que explica las variaciones de pH registradas. En este caso es necesario siempre tomar como representativo el valor de campo.

En líneas generales, la mayor parte de las medidas de pH se encuentran próximas a la neutralidad (> 7). No hay diferencias excesivas entre las distintas series consideradas, si bien la G presenta un intervalo de variación más amplio.

Los pHs más ácidos se relacionan con muestras de recarga, debido al paso del agua por la zona de suelo, donde se enriquece en CO₂. Este CO₂ se va consumiendo tanto en las reacciones de disolución de carbonatos como de hidrólisis de silicatos. Si no existe un aporte continuo de este gas al agua, el sistema poco a poco va consumiéndolo, con el consiguiente aumento progresivo de pH.

Serie	pH campo		pH lab.	
	Intervalo	Media	Intervalo	Media
G	7.24 - 8.97	7.66	7.71 - 8.48	7.87
T	6.71 - 7.98	7.48	7.21 - 8.05	7.71
F	6.95 - 7.80	7.38	7.57 - 8.26	8.00

Tabla 6-3.- Intervalo de variación y valores medios de pH.

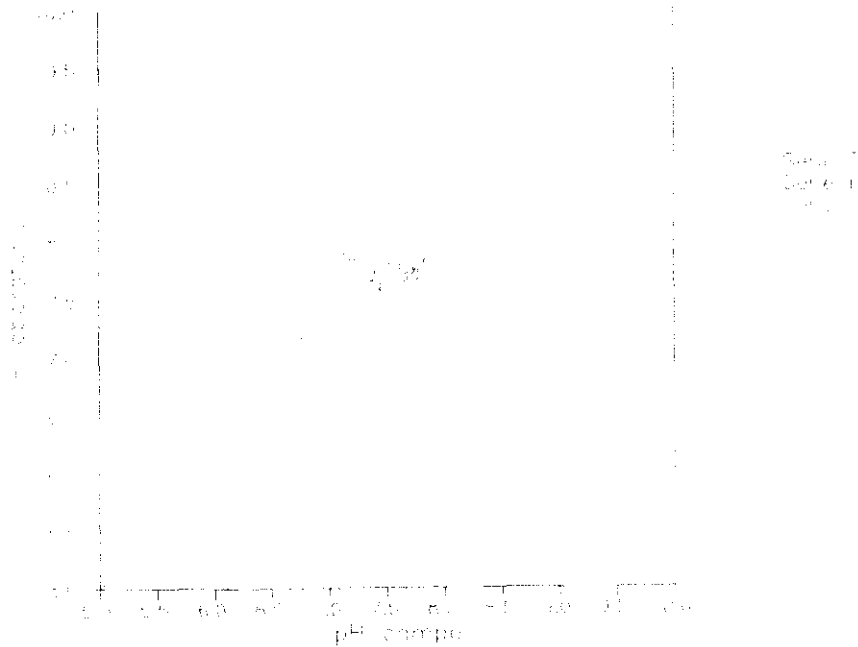


Figura 6-2. Representación de las diferencias de pH entre campo y laboratorio.

Así en muestras de descarga, se llegan a encontrar pHs cercanos a 9, como en las descargas de la serie G en las inmediaciones del Guadarrama (puntos G10 y G11). En muestras contaminadas es frecuente encontrar valores de pH más ácidos o más básicos que en aguas naturales.

Con los valores de alcalinidad y pH de campo, y utilizando el programa de especiación-solubilidad WATEQF (Plummer et al., 1976), se han calculado el resto de concentraciones del sistema carbonatado. En concreto, P_{CO_2} y el total de Carbono Inorgánico Disuelto (C.I.D. = $(H_2CO_3) + (HCO_3^-) + (CO_3^{=})$) se muestran en las tablas 6-4, 6-5 y 6-6 para las tres series en estudio.

6.4. OXIGENO DISUELTO

Sólo se midió oxígeno disuelto en agua en el perfil F (ver tabla 5-9). Las medidas oscilan entre 6 y 8 mg/L. Estos resultados contrastan con las características muy evolucionadas de algunas de las muestras de esta serie.

Por una parte, hay que considerar que las medidas pueden estar afectadas por diferentes factores. Al problema repetidamente comentado de la mezcla de tipos de agua en las propias captaciones se unen las dificultades para realizar un muestreo y análisis representativo de gases. En general, las captaciones están mal diseñadas a este respecto, y no facilitan las operaciones analíticas.

No obstante, los valores registrados pueden ser válidos, ya que parece que en este tipo de medios, las reacciones redox pueden estar impedidas cinéticamente.

En la bibliografía internacional (Winograd y Robertson, 1982; Dewald, 1984) es frecuente encontrar referencias de sistemas hidrogeológicos con flujos de largo recorrido y en consecuencia, largos tiempos de permanencia, en los que el agua aún conserva concentraciones significativas de oxígeno disuelto en disolución.

Punto	HCO ₃ c mmol/L	CO ₃ mmol/L	pH campo	Pco ₂ mbar	C.I.D. mmol/l
G01	3.18			18.90	3.8
G02	3.18		7.24	10.50	3.9
G03	4.03		7.53	6.80	4.6
G04	4.09		7.40	9.10	4.5
G05	4.26		7.35	10.50	4.8
G06	3.60		7.41	8.06	4.1
G07	4.09		7.66	4.90	4.3
G08	4.59		7.37	10.30	5.1
G09	5.74		7.27	15.30	6.6
G10	2.54	0.17	8.97	0.17	2.9
G11	2.62	0.07	8.65	0.32	2.5
G12	4.51		7.44	9.40	5.1

Tabla 6-4. Parámetros que definen el sistema carbonatado en la serie G

Punto	HCO ₃ c mmol/L	pH campo	Pco ₂ mbar	C.I.D. mmol/L
T01	3.67	7.89	2.30	3.9
T02	5.57	7.18	19.40	6.6
T03	3.77	7.98	1.99	3.7
T04	2.29	7.71	2.27	2.2
T05	3.20		19.30	3.8
T06	2.38	6.83	17.80	3.1
T07	0.74	6.71	8.20	1.0
T08	5.33	7.73	4.90	5.7
T09	3.93		22.40	4.7
T10	5.24		29.90	6.2
T11	7.32	7.78	5.96	7.4
T12	6.31	7.57	8.90	6.9
T13	8.96	7.39	16.70	9.9

Tabla 6-5. Parámetros que definen el sistema carbonatado en la serie T

Punto	HCO ₃ c mmol/L	pH campo	Pco ₂ mbar	C.I.D. mmol/L
F01	1.8	6.95	11.40	2.2
F02	2.6	7.30	6.80	2.9
F03	3.0	7.60	4.10	3.1
F04	6.1	7.25	17.40	6.9
F05	6.6	7.79	5.20	6.7
F06	3.1	7.49	5.50	3.3
F07	3.0	7.80	2.65	3.1
F08	11.0	7.37	22.10	12.0
F09	11.0	7.43	19.20	11.8
F10	5.7	7.45	9.30	6.1
F11	4.6	7.11	16.40	5.4
F12	5.9	7.09	23.50	6.8

Tabla 6-6. Parámetros que definen el sistema carbonatado en la serie F

En el caso concreto del acuífero terciario detrítico de Madrid parece que podrían darse condiciones oxidantes en gran parte del sistema (Coletto, 1986), a pesar de la existencia de materia orgánica y otras especies "oxidables" en la matriz sólida (García Romero, 1988). No se aprecian tampoco fenómenos generales de reducción de sulfatos, sólo se han registrado en casos puntuales, relacionados con la actividad de bacterias sulfo-reductoras en la propia captación (Sastre et al., 1981).

6.5. CARACTERISTICAS IONICAS DE LOS PERFILES

El esquema que se ha seguido en la caracterización de las aguas en la zona de estudio se basa en primer lugar en una descripción general de los perfiles considerados (fig.1-1), para facilitar posteriormente la clasificación de las muestras por facies hidroquímicas.

6.5.1. Perfil G

La totalidad de materiales geológicos aflorantes en este perfil corresponde a la facies aluvial distal, y sólo en profundidad, y con unos límites poco definidos parecen encontrarse los materiales de la facies de transición. La mayoría de los puntos muestreados quedan dentro de la primera de ellas. El funcionamiento hidrogeológico supuesto (ver apartado 5.1.1.) es de flujos cuasi perpendiculares hacia el río Guadarrama, que actuaría como eje de descarga.

Los resultados analíticos obtenidos en campo y laboratorio se incluyen respectivamente en las tablas 5-7 y 5-10.

En la figura 6-3 se han representado los diagramas de Stiff correspondientes a cada captación muestreada.

En este perfil se pueden diferenciar claramente dos grupos de aguas:

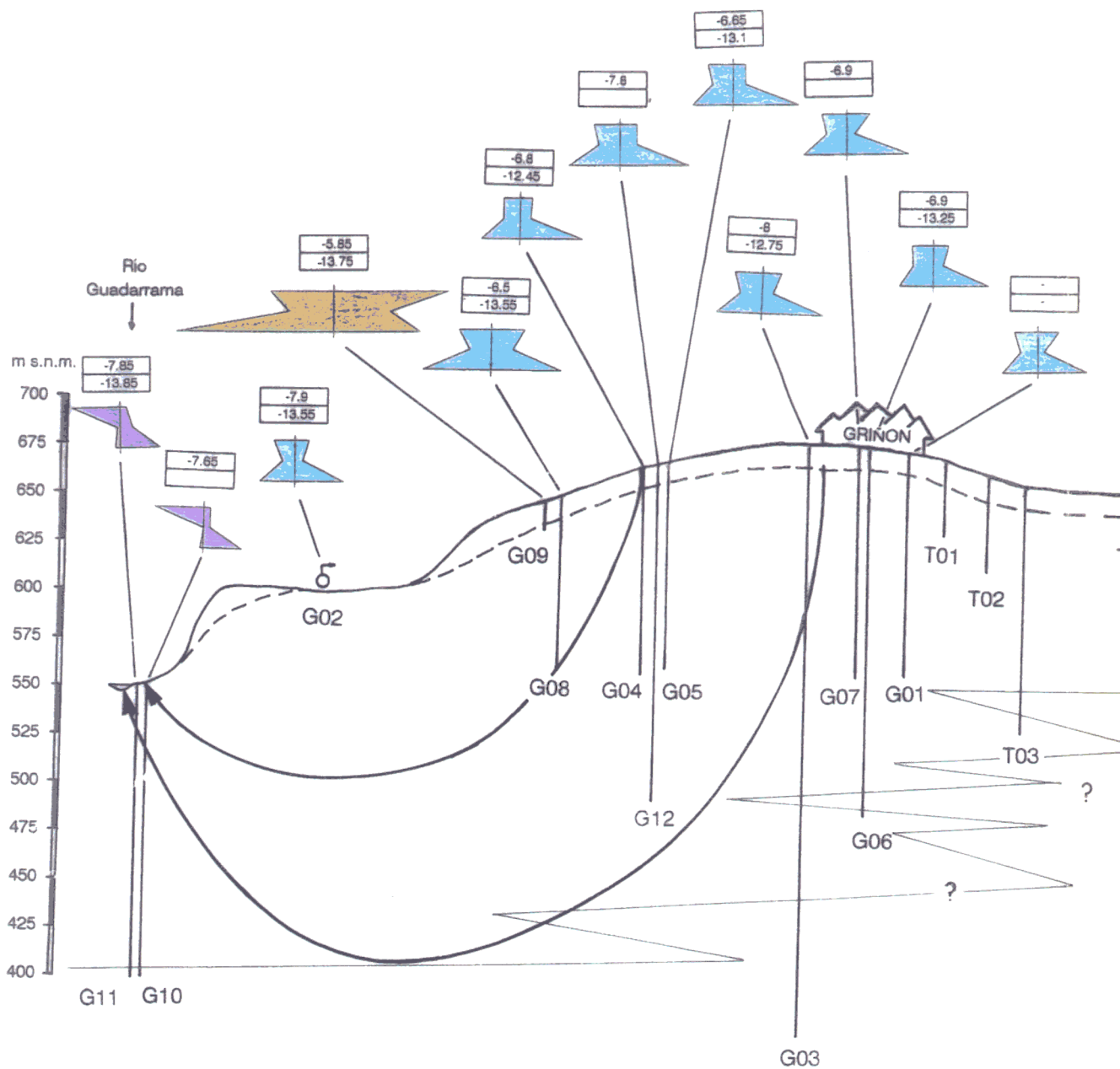
- En el primero se reúnen la mayor parte de las muestras (excepto las G10 y G11). En general, se encuentran situadas en la parte de la cuenca más alta topográficamente

(zona de recarga). La mayoría corresponden a sondeos de profundidad superior a 100 metros. Sólo en raras ocasiones se dispone de descripción de los materiales atravesados en la perforación. Los materiales aflorantes en la zona corresponden a la facies aluvial distal, pero en profundidad el límite con las facies de transición no es nítido, y puede que alguna interdigitación haya llegado a afectar a alguna captación.

Las aguas en esta zona son bicarbonatadas cálcicas, de mineralización media-notable. Todas las muestras presentan unos contenidos elevados en sílice (entre 30 y 40 mg/L), temperaturas "frías", entre 16 y 19 °C, y pHs cercanos a la neutralidad.

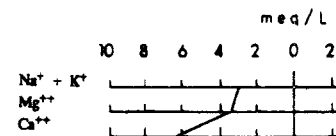
Los contenidos en nitratos son bajos, inferiores a 25 mg/L, excepto para las muestras G08, con 27 mg/L, y G09, con 102 mg/L. Estas dos muestras presentan también contenidos en cloruros superiores al resto de aguas de la serie G (63 y 213 mg/L respectivamente) por lo que parece que ambas están afectadas, en mayor o menor medida por procesos de contaminación. G09 muestra también síntomas de evaporación ($\delta^{18} = -5.85 \text{ ‰ SMOW}$). Se trata de un pozo de 14 metros y amplio diámetro localizado en una finca de cultivos de regadío. Parece por tanto estar afectado por procesos de contaminación y probablemente por recirculación de aguas de infiltración.

- Por otra parte se pueden diferenciar las muestras G10 y G11 obtenidas de los dos sondeos del Canal de Isabel II en Batres, a la orilla del Guadarrama. Estos sondeos, aunque ranurados a profundidades diferentes, presentan unas características muy similares entre sí. Son de naturaleza bicarbonatada sódica, típica de zonas de descarga en los materiales silicatados de este acuífero. Además, otros rasgos indican su indiscutible relación con aguas procedentes de flujos profundos, muy evolucionadas: altas temperaturas (alrededor de 21 °C), pHs básicos (8.97 y 8.65), concentraciones de sílice bajas (entre 10 y 14 mg/L), etc. Sus contenidos en nitratos son muy bajos, del orden de 3 mg/L.



LEYENDA

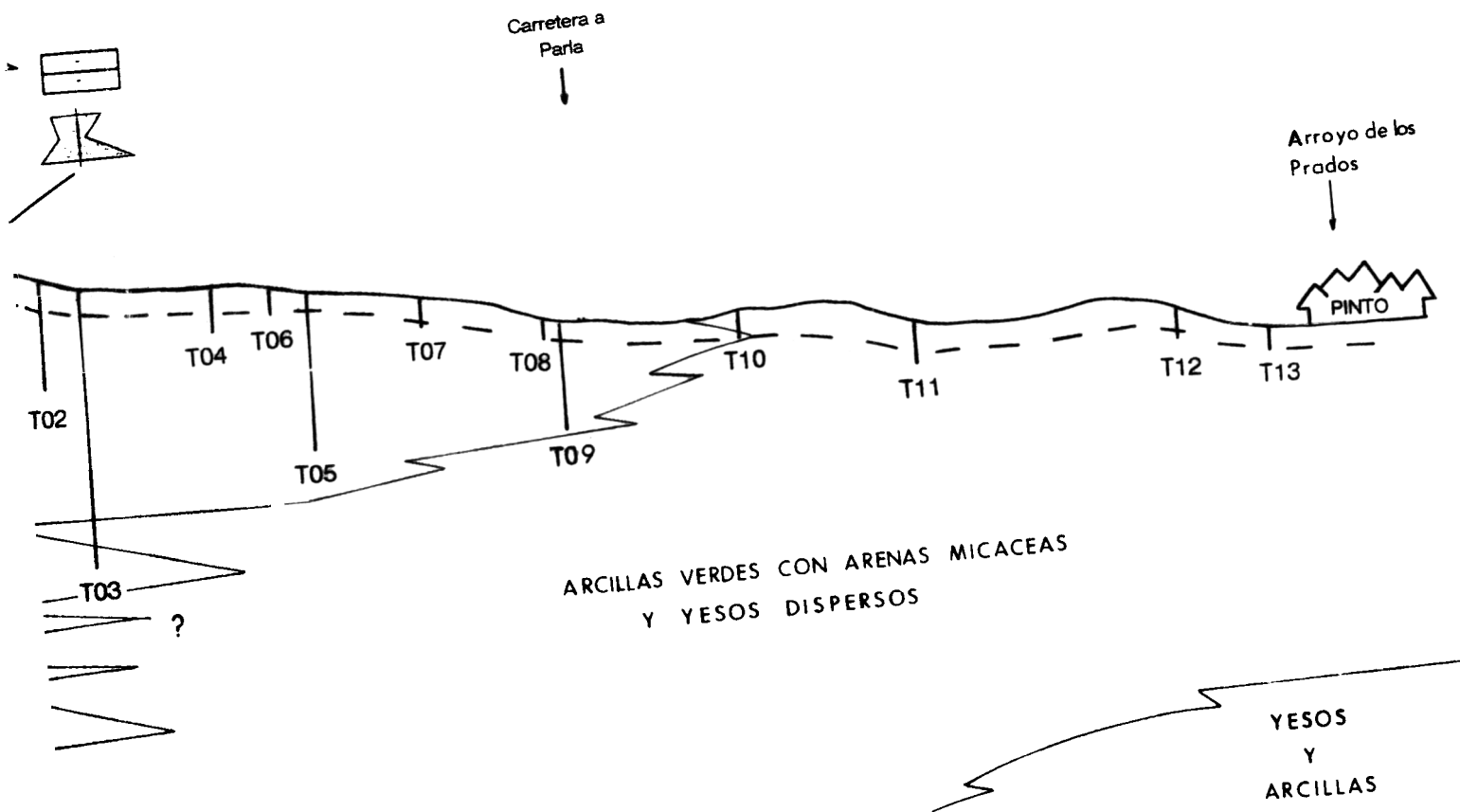
DIAGRAMAS DE



--- Límite superior de la zona saturada

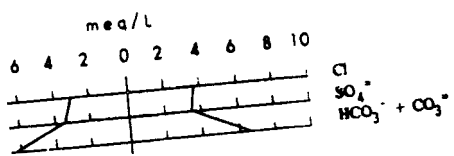
→ Dirección de flujo (ITGE, 1989)

FIGURA 6-3. Repre



LEYENDA

DIAGRAMAS DE STIFF



CONTENIDOS ISOTOPICOS

O-18 ‰SMOW
C-13 ‰PDB

FACIES HIDROQUIMICAS
UNESCO, 1963

- BICARBONATADA CALCICA
- BICARBONATADA SODICA
- CLORURADA CALCICA

JRA 6-3. Representación de diagramas de Stiff y contenidos de O-18 y C-13 en las muestras de la serie G

Sin embargo, como ya se comentó en 6.2., en contra de lo que era previsible, estas dos muestras presentan una mineralización mucho menor que la del grupo de aguas de recarga descrito anteriormente, que le correspondería en la misma línea de flujo. No resulta pues lógica la pérdida de mineralización, en especial la disminución del contenido en cloruros que se produce a lo largo del flujo desde las partes altas de la cuenca (Griñón) hacia Batres.

Para explicar todas estas observaciones parece que no queda otra alternativa que considerar los pozos de Batres G10 y G11 como descargas relacionadas, no con la zona de recarga de Griñón, sino con flujos procedentes, bien de áreas de la cuenca del Guadarrama aguas arriba (lo que implicaría unas líneas de flujo oblicuas al río), bien de la otra margen de la cuenca, que podrían estar inducidas por una importante extracción de caudales.

6.5.2. Perfil T

En este perfil llegan a aflorar las facies de arcillas verdes, que en este caso se presentan acompañadas de frecuentes intercalaciones de arenas micáceas. Esto influye poderosamente en la calidad química de las captaciones más orientales.

El resto de las captaciones se localiza en la facies de arcosas distales, pero a muy poca profundidad pueden entrar en contacto con la formación arcillosa. El límite entre las arcosas y arcillas verdes se caracteriza por frecuentes intercalaciones difíciles de estimar.

En la figura 6-4 se representan las características iónicas mayoritarias de las aguas muestreadas, mediante diagramas de Stiff. Los valores analíticos de campo y laboratorio se muestran en las tablas 5-8 y 5-11.

El hecho de que las captaciones muestreadas sean muy someras y de escasa

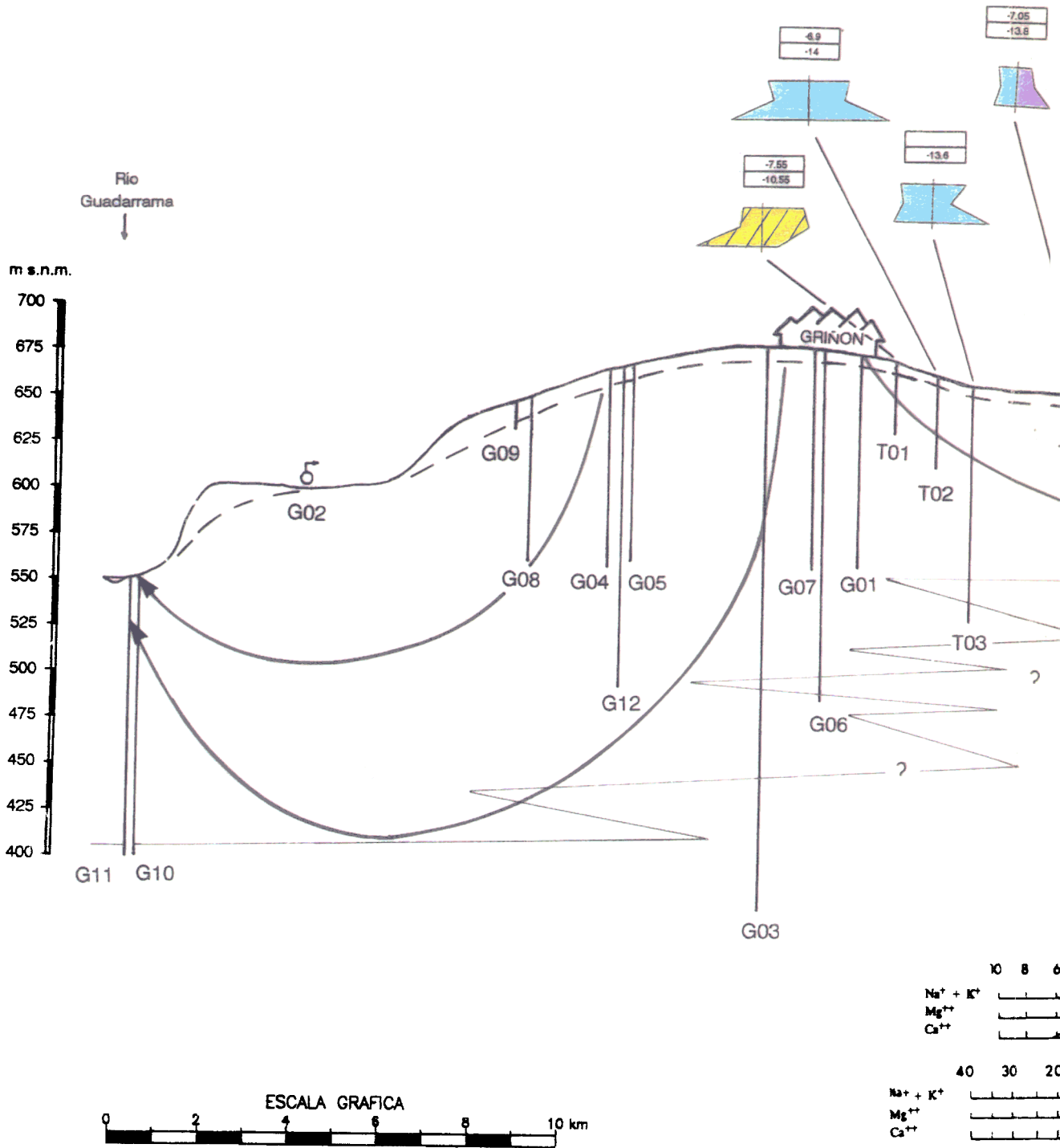
productividad, se traduce en una presencia generalizada de procesos de contaminación. Gran parte de las muestras poseen contenidos en nitratos superiores a 30 mg/L y en muchos de ellas se observan síntomas de evaporación (pH elevado, valores pesados de ^{18}O), etc.

En este perfil T, la baja permeabilidad de los materiales y la distribución irregular de litologías muy solubles ocasionan diversos tipos de agua, de manera que puntos cercanos muestran composiciones hidroquímicas sustancialmente diferentes. Así, la muestra T01, sulfatada cálcica se encuentra a escasa distancia de la T02, de carácter bicarbonatado cálcico.

Hay que hacer notar la presencia de aguas de tipo bicarbonatado magnésico (T10, T11 y T12), reflejo de la abundancia de minerales de tipo magnésico (esmectitas trioctaédricas, sepiolitas, dolomita, etc.). Incluso en el punto T13, de carácter sulfatado y clara relación con los yesos de la facies central, continúa acusándose el predominio del tipo magnésico en los cationes. En general, se aprecia un aumento progresivo de los contenidos en magnesio, en particular de la relación Mg/Ca, en las muestras cada vez más cercanas a Pinto, desde T08 a T13.

En el punto T07 se captan aguas de escasísima mineralización, posiblemente influidas por lluvias. En medios de baja permeabilidad es frecuente encontrar captaciones con funcionamiento de tipo aljibe, que almacenan aguas de precipitación.

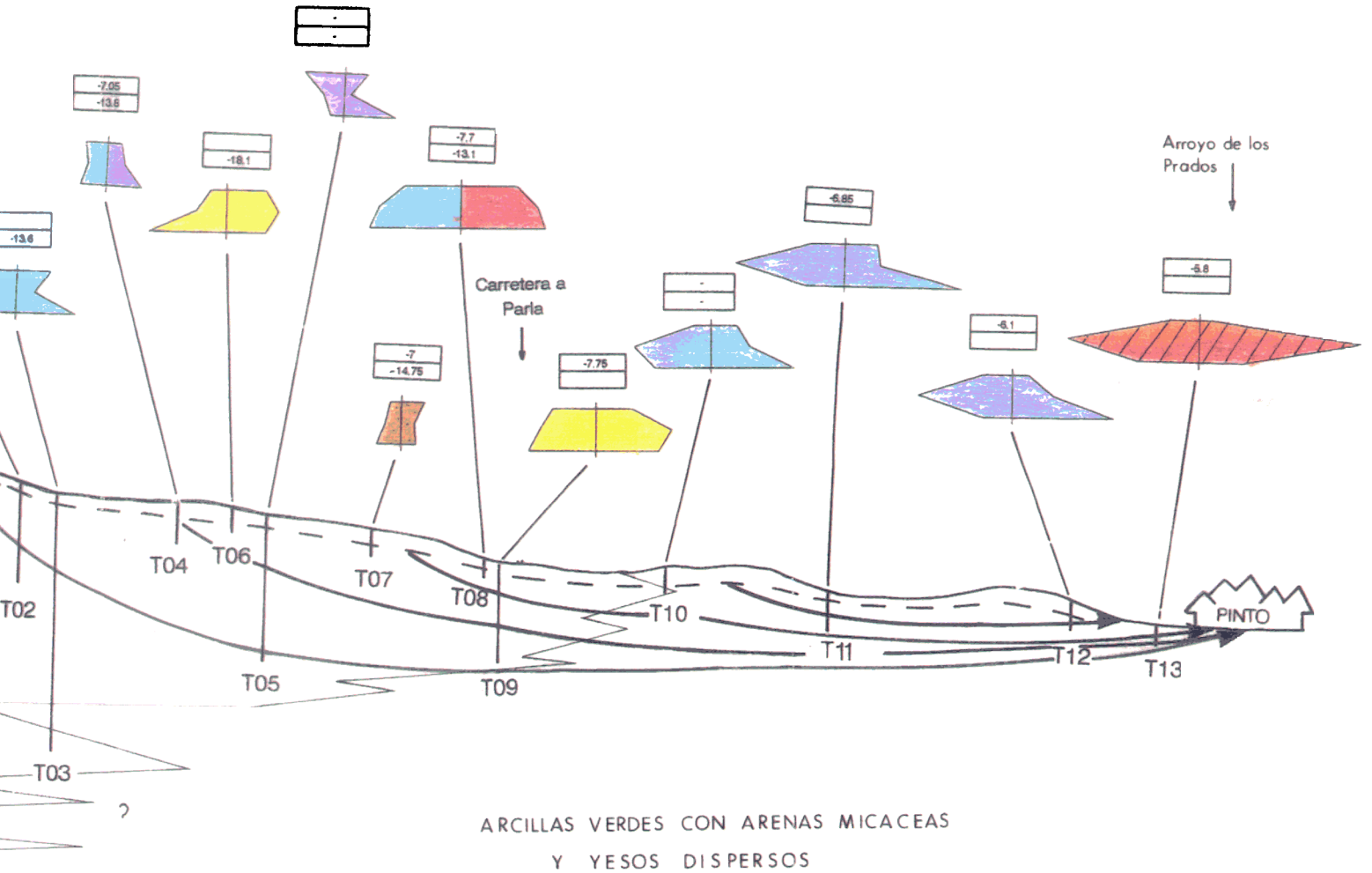
A pesar de la variedad de facies encontradas y de los procesos de contaminación detectados, en este perfil también se puede observar una incongruencia en la evolución de la mineralización global y del ión cloruro a lo largo de las direcciones de flujo aceptadas (ITGE, 1989). Considerando las muestras T02 y T03 como representativas de condiciones de recarga, se ve como en estadios más avanzados, como podrían ser las T04 y T05, la conductividad disminuye, así como la concentración en cloruros.



--- Límite superior de la zona saturada

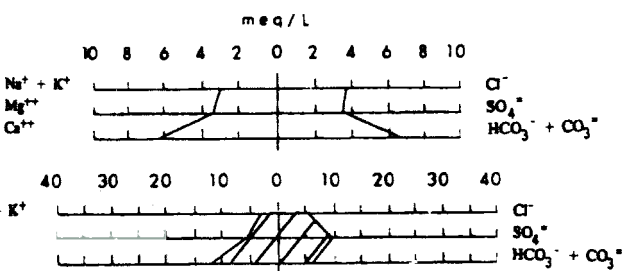
→ Dirección de flujo (ITGE, 1929)

FIGURA 6-4. Rep



LEYENDA

DIAGRAMAS DE STIFF



CONTENIDOS ISOTOPICOS

O-18 % SMOW
C-13 % PDB

FACIES HIDROQUIMICAS
UNESCO, 1963

- BICARBONATADA CALCICA
- BICARBONATADA SODICA
- BICARBONATADA MAGNESICA
- SULFATADA MAGNESICA
- SU..FATADA CALCICA
- CLORURADA CALCICA

GRA 6-4. Representación de diagramas de Stiff y contenidos de O-18 y C-13 en las muestras de la serie T.

6.5.3. Perfil F

Este perfil posee una distribución litológica compleja, lo que se refleja en los diversos tipos de agua representados en la figura 6-5 mediante diagramas de Stiff. Los valores analíticos, tanto de campo como de laboratorio se exponen en las tablas 5-9 y 5-12.

Siguiendo la dirección supuesta de flujo, en la parte alta de la cuenca (alrededores de Fuensalida) se reconoce la facies de arcosas distales, para gradualmente ir pasando hacia el Sur hacia términos de transición, arenas finas con sepiolita, silex y carbonatos. Entre el cauce del Guadarrama y el del Tajo las litologías se relacionan genéticamente con los Montes de Toledo. En este área, no afloran facies más arcillosas o evaporíticas, que con bastante probabilidad pueden encontrarse en profundidad, sin que haya información al respecto.

De Fuensalida al cauce del río Guadarrama predominan las facies bicarbonatadas sódicas. Considerando Fuensalida como zona de recarga, se puede observar la evolución desde facies bicarbonatadas cálcico-sódicas hacia términos cada vez más sódicos hacia el cauce del Guadarrama. De forma paralela, se va incrementando el pH, por la disminución de CO₂ (ver tabla 6-6) lo que parece indicar que las reacciones transcurren desde un cierto momento en sistema cerrado al CO₂. También se aprecia una tendencia a disminuir el contenido de sílice (de más de 40 a 10 mg/L) y aumentar la temperatura (de 16 a 22°C). El punto F05 se localiza netamente en la zona de arenas finas con sepiolita, silex y carbonatos, y capta aguas de una naturaleza singular, bicarbonatada-sulfatada magnésica, probablemente reflejo de litologías con elevadas concentraciones en sulfatos y magnesio. Se trata de un punto de escasa profundidad, que presenta un contenido elevado en nitratos (unos 100 mg/L), lo que indica que se encuentra contaminado.

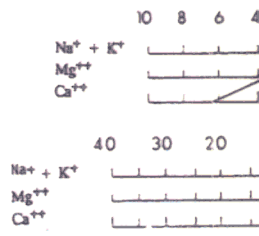
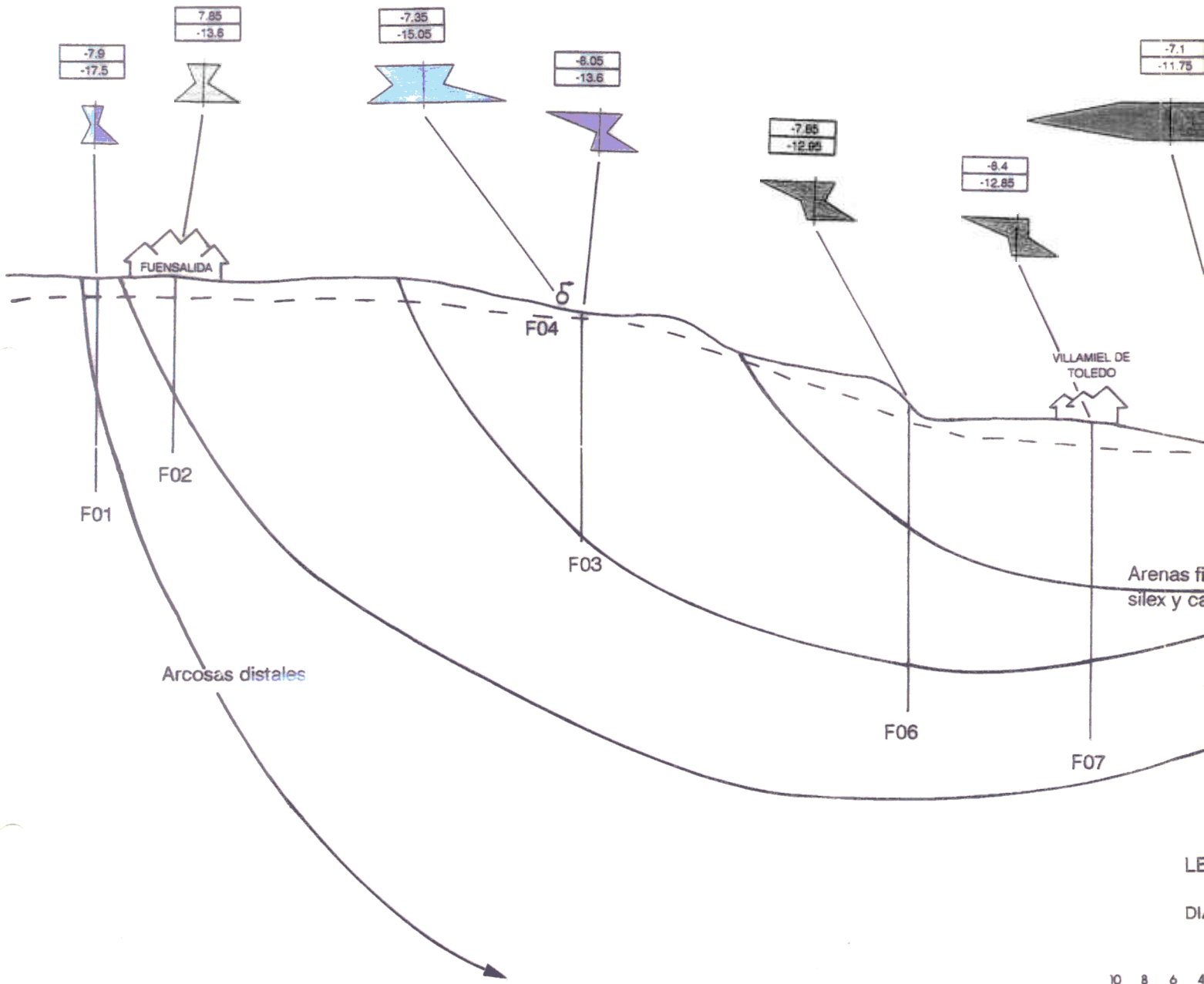
Era previsible que los pozos F08 y F09 situados en el aluvial del Guadarrama presentasen características de descargas muy evolucionadas. En cambio, manifiestan una calidad muy deteriorada, con altas concentraciones de nitratos, superiores a 50 mg/L, así como elevados valores de presión de CO₂, mayores que 20 mbar y carbono inorgánico disuelto (>11 mmol/L) (ver tabla 6-6). La influencia de los flujos del aluvial y las

actividades agrícolas parecen ser la causa de esta disparidad y encubren las posibles características de descarga.

La muestra F10, situada entre el cauce del río Guadarrama y el del Tajo, también muestra síntomas de contaminación, con contenidos en nitratos que superan los 100 mg/L. En general también parece que la unidad de arenas gruesas rojas tiene una proporción de materiales carbonatados mayor a las unidades de la otra margen del Guadarrama.

Características muy diferentes se manifiestan en las captaciones F11 y F12 situadas en el aluvial del río Tajo, donde teóricamente confluyen los flujos del cuaternario y las descargas del terciario. Las profundidades no son elevadas (entre 30 y 60 m) pero la mineralización que presentan sí lo es. Parecen tener problemas de contaminación por nitratos (relacionados con la actividad agrícola en la vega del Tajo), con concentraciones que superan los 80 mg/L. Aunque las prácticas agrícolas pueden también incorporar sulfato soluble a la recarga del acuífero, fundamentalmente como sulfato amónico, Dominguez, Vivancos (1978), no parece probable que puedan explicar por si solas las importantes cantidades de este ión en solución. Parece pues, que su carácter sulfatado cálcico debe reflejar su relación con materiales yesíferos. También se pueden distinguir en estos puntos unas mayores concentraciones en Sr y Br, elementos que abundan en minerales de origen evaporítico. Es posible que este tipo de materiales puedan encontrarse a cierta profundidad en este área, de manera que los flujos de descarga los hayan atravesado.

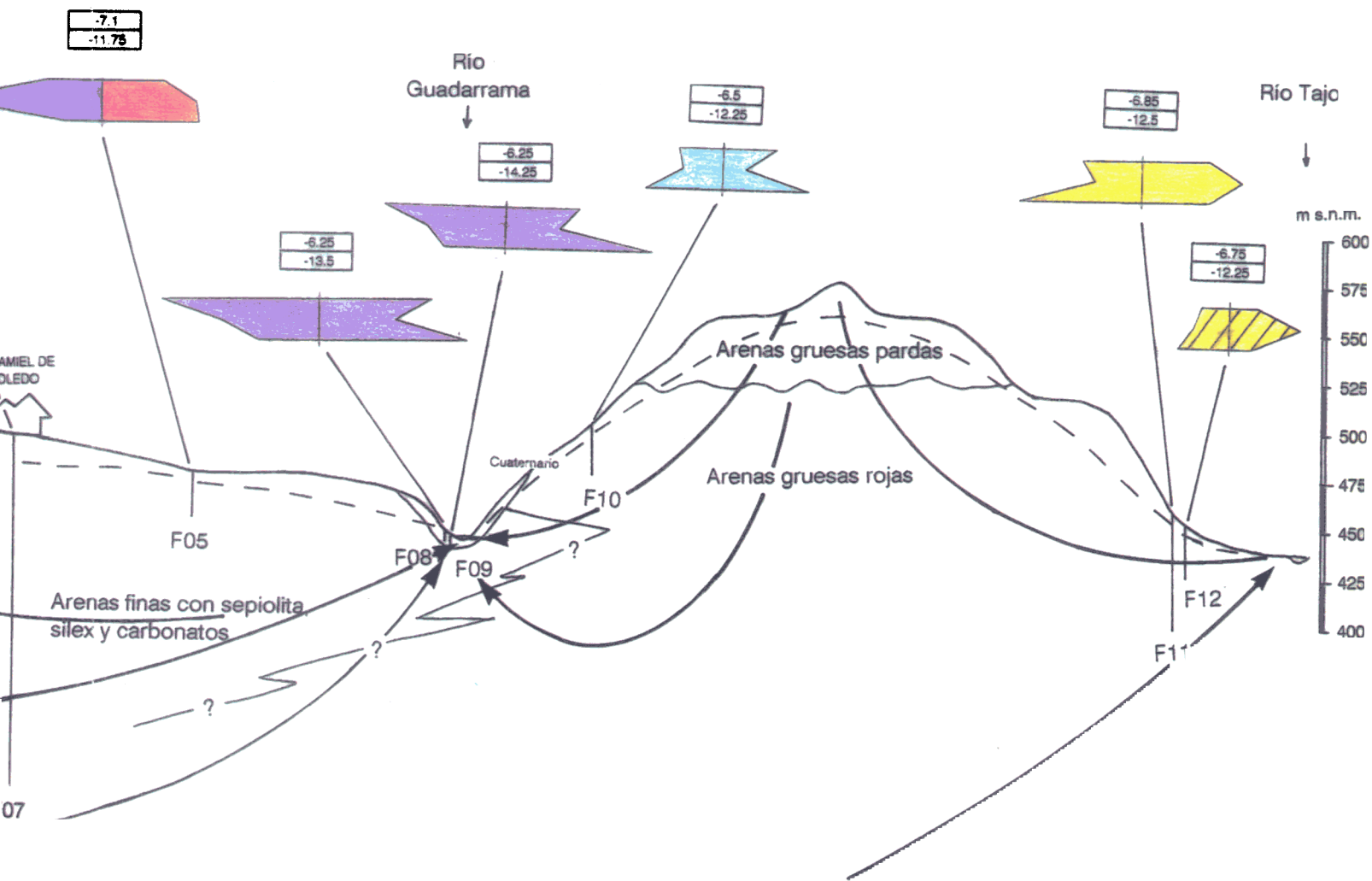
En este perfil, los procesos de contaminación han modificado mucho la calidad originaria de los puntos muestreados y no se pueden establecer unos rasgos claros de evolución. En los puntos situados en la parte alta del perfil parece existir un progresivo incremento de la mineralización y del contenido en Cl⁻ (F01, F02, F03, F04). Sin embargo, entre los sondeos F06 y F07 se pierde esta tendencia y es el segundo de ellos el que muestra menor mineralización y contenido en cloruros.



--- Límite superior de la zona saturada

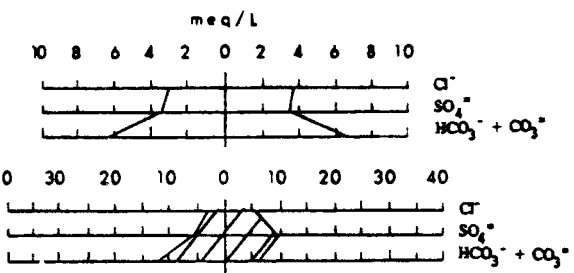
→ Dirección de flujo (ITGE, 1989)

FIGURA 6-5. Repre



LEYENDA

DIAGRAMAS DE STIFF



CONTENIDOS ISOTOPICOS

O-18 ‰ SMOW
C-13 ‰ PDB

FACIES HIDROQUIMICAS
UNESCO, 1963

- BICARBONATADA CALCICA
- BICARBONATADA SODICA
- BICARBONATADA MAGNESICA
- SULFATADA MAGNESICA
- SULFATADA CALCICA

6-5. Representación de diagramas de Stiff y contenidos de O-18 y C-13 en las muestras de la serie F.

6.6. OXIGENO-18 Y DEUTERIO EN LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.

La aplicación de técnicas isotópicas en el estudio de sistemas hidrogeológicos es de gran interés ya que puede servir de complemento o de contraste para hipótesis establecidas con otros métodos. Dentro de los isótopos estables, la utilización de oxígeno-18 (^{18}O) y deuterio (D ó ^2H) es muy común, ya que, al entrar a formar parte de la propia molécula de agua, son muy buenos trazadores del movimiento del agua y de algunos procesos que la pueden afectar.

Las variaciones en las propiedades físicas y químicas de un compuesto originadas por las diferencias de masa atómica de sus constituyentes se denominan efectos isotópicos. Su principal consecuencia es que, en cualquier sistema, los isótopos se distribuyen de manera heterogénea entre las distintas fases y componentes, produciéndose enriquecimiento de isótopos pesados en unas fases y empobrecimiento en otras, esto es, fraccionamiento isotópico.

Los procesos de fraccionamiento natural que afectan de manera más acusada a las proporciones isotópicas del hidrógeno y el oxígeno en el agua involucran cambios de estado en fase gas (evaporación y condensación). Factores tales como la distancia al mar, la temperatura, la altitud, o el intercambio isotópico durante la precipitación influyen en las concentraciones que finalmente recargan un sistema hidrogeológico. Se puede suponer que en sistemas hidrogeológicos con funcionamiento en régimen permanente y si no existen condiciones propicias para que se produzca un cambio isotópico con la matriz de la roca (ver lo comentado en 2.5.), las aguas poseen una composición isotópica constante, y reflejan las condiciones de infiltración.

En los tres perfiles en estudio, se tienen datos de ^{18}O en la mayor parte de los puntos, mientras que la información de deuterio es mucho más reducida (5 muestras en total). Los resultados analíticos se exponen en las tablas 5-13, 5-14 y 5-15.

6.6.1. Estimación del valor de la recarga en el acuífero.

Las consideraciones expuestas indican la importancia de caracterizar adecuadamente las aguas de entrada al acuífero, puesto que esta "marca" inicial será la referencia básica en la interpretación posterior.

La composición isotópica del agua de lluvia en la zona puede considerarse similar a la que se registra en Madrid (Estación 0822201 de la red IAEA), en donde se dispone de un registro suficientemente amplio como para poder estimar la tendencia general. Los datos provienen fundamentalmente de la estación de Retiro y también de la Universidad Autónoma de Madrid.

La serie disponible abarca dos períodos: de 1978 a 1982, datos recopilados por Herráez (1983) correspondientes a la estación del Centro de Estudios Hidrográficos, y de los años 1986 a 1990, que se incluyen en la base de datos pluviométricos de la IAEA (Agencia Internacional de la Energía Atómica). Es conveniente trabajar con una serie lo más prolongada posible, para suavizar desviaciones interanuales.

En la tabla 6-7 se presenta toda esta información. Se han remarcado los valores correspondientes al período de noviembre a marzo, considerado como de posible recarga en el área (ver apartado 2.2). Según lo que se observa en la figura 6-6, los valores obtenidos en el área durante este período invernal (de noviembre a marzo) se ajustan notablemente a la recta de precipitaciones mundiales,

$$\delta^2\text{H} = 8.1 (\pm 0.1) \delta^{18}\text{O} + 11 (\pm 1) \text{ (IAEA, 1970).}$$

con lo que parece que los procesos de evaporación no han sido de importancia. Es de interés hacer notar la gran dispersión de valores en este intervalo de tiempo. Se registraron medidas de $\delta^2\text{H}$ entre -20 y -104 ‰ SMOW y para el ^{18}O entre -2.9 y -13.9 ‰ SMOW.

Para calcular los valores isotópicos de recarga se requiere realizar una ponderación de los datos de lluvia con los coeficientes de infiltración mes a mes. Estos coeficientes son muy difíciles de evaluar ya que dependen del tipo de clima, suelo, vegetación, tipo de episodio de lluvias, etc.

ESTACION	0822201	MADRID
LATITUD:	40.41 N	LONGITUD: 3.68 W

PROCEDENCIA: HERRAEZ, 1983

AÑO	MES	PRECIPITACION (mm)	DEUTERIO (por mil SMOW)	OXIGENO 18 (por mil SMOW)
78	1	34.0		
78	2	88.3	-56.5	-6.90
78	3	47.2	-78.1	-10.90
78	4	67.5	-31.5	-5.60
78	5	78.0	-63.2	-8.80
78	6	52.7	-35.6	-4.00
78	7	0.0		
78	8	0.0		
78	9	10.0		
78	10	20.0		
78	11	52.0	-29.4	-5.60
78	12	99.0		
79	1	120.9	-67.2	-10.10
79	2	81.6	-56.6	-7.90
79	3	41.1	-20.0	-3.50
79	4	46.3		-3.80
79	5	16.0	-16.7	-0.10
79	6	5.0	-15.6	0.10
79	7	41.5	-1.3	2.10
79	8	1.0		
79	9	19.7	-14.0	-1.30
79	10	91.3		-2.80
79	11	17.0		
79	12	17.3	-52.0	-8.20
80	1	14.0		
80	2	40.0		
80	3	46.3		-2.90
80	4	50.3		-1.20
80	5	20.0	9.0	5.80
80	6	26.0		
80	7	0.0		
80	8	6.0		
80	9	6.0		
80	10	45.9	-39.0	-2.70
80	11	50.2	-53.0	-7.90
80	12	1.0		
81	1	2.5		
81	2	41.0		
81	3	28.4	-33.0	-5.20
81	4	51.6	-47.0	-4.00
81	5	1.2	-1.0	8.10
81	6	11.4	-29.0	-4.30
81	7	17.4		
81	8	9.6		
81	9	25.6	-29.0	-3.20
81	10	1.9		
81	11	0.3		
81	12	30.0	-53.0	-8.30
82	1	41.0	-62.0	-9.70
82	2	43.8	-86.0	-11.70
82	3	17.4	-67.0	-10.30
82	4	20.5	-10.4	-2.00
82	5	57.6	-24.6	-4.70
82	6	16.2	-20.5	-3.30
82	7	23.6	-4.6	-1.50
82	8			
82	9	29.4	-34.2	-4.40
82	10	23.2		-7.00
82	11	86.2		-10.30
82	12			

PROCEDENCIA: RED IAEA, 1993

AÑO	MES	PRECIPITACION (mm)	DEUTERIO (por mil SMOW)	OXIGENO 18 (por mil SMOW)
86	1	11.0		
86	2	57.0	-40.9	-4.80
86	3	22.0		
86	4	57.0		
86	5	12.0	-36.5	-4.30
86	6	1.0		
86	7	37.0		
86	8	18.0		
86	9	47.0		
86	10	94.0		
86	11	14.0		
86	12	19.0	-79.5	-10.80
87	1	93.0		
87	2	43.0		
87	3	7.0		
87	4	63.0		
87	5	58.0		
87	6	8.0		
87	7	44.0		
87	8	14.0		
87	9	12.0		
87	10	58.0	-55.4	-8.60
87	11	65.0		
87	12	79.0	-53.0	-7.70
88	1	60.0		-8.00
88	2	21.0		-4.70
88	3	1.0		-9.80
88	4	97.0		-6.70
88	5	47.0		-2.30
88	6	50.0		-3.80
88	7	10.0		
88	8	0.0		
88	9	0.0		
88	10	79.0		-6.90
88	11	49.0		-6.50
88	12	1.0		
89	1	1.0		
89	2	19.0	-104.5	-13.88
89	3	24.0	-65.1	-8.72
89	4	52.0	-51.1	-7.39
89	5	98.0	-25.1	-4.32
89	6	12.0	-22.8	-3.54
89	7	13.0		
89	8	3.0		
89	9	37.0		
89	10	6.0	-38.1	-6.16
89	11	146.0	-52.2	-7.93
89	12	139.0	-52.6	-8.02
90	1	19.0	-42.3	-6.04
90	2	1.0	-47.8	-5.98
90	3	28.0		
90	4	44.0		
90	5	14.0		

VALORES MEDIOS PONDERADOS	DEUTERIO (por mil SMOW)	OXIGENO 18 (por mil SMOW)
PERIODO 1978-90		
TOTAL DE MESES	-46.26	-8.22
DE NOVIEMBRE A MARZO	-55.85	-7.94

Tabla 6-7. Valores de O-18 y D registrados en lluvia en la estación de Madrid.

(En negrita valores durante el período de noviembre a marzo).

Por esta razón, como primera aproximación, el factor de ponderación que se suele utilizar es la pluviometría total según:

$$\text{Valor medio ponderado} = (\sum P_i C_i) / (\sum P_i),$$

donde P_i es la precipitación en el mes i y C_i el contenido isotópico en lluvia en el mes i .

Finalmente, los resultados obtenidos para el período de recarga (nov. a marzo) son de **-7.94 ‰** para el O-18 y de **-55.7 ‰** para el deuterio. Los valores descritos son ligeros, típicos de un área continental y de una altitud media similar a la de la meseta (IAEA, 1970). Sería conveniente estudiar con detalle el proceso de infiltración para conocer la representatividad de estos resultados.

En función de las distintas características del terreno y de la cubierta vegetal, puede suceder que parte del agua quede retenida en superficie y sea susceptible de procesos de evaporación previos a la infiltración. Este fenómeno puede tener importancia en las zonas con predominio de arcillas, donde la permeabilidad del terreno es reducida, con lo que el proceso de infiltración puede verse ralentizado.

Otro fenómeno que hay que tener en cuenta es la influencia de los regadíos en la recarga. Aunque en el área de estudio la actividad agrícola no es muy importante (pequeñas huertas) es posible que en algún caso el agua haya sufrido retención y evaporación debido al sistema de regadío, y así se haya visto enriquecida en isótopos pesados.

En el acuífero terciario detrítico de Madrid se estima que el tránsito del agua por la zona no saturada es muy lento. Los efectos de dispersión hidrodinámica y difusión molecular deben "suavizar" las concentraciones isotópicas de entrada, reduciendo las oscilaciones inter e intranuales.

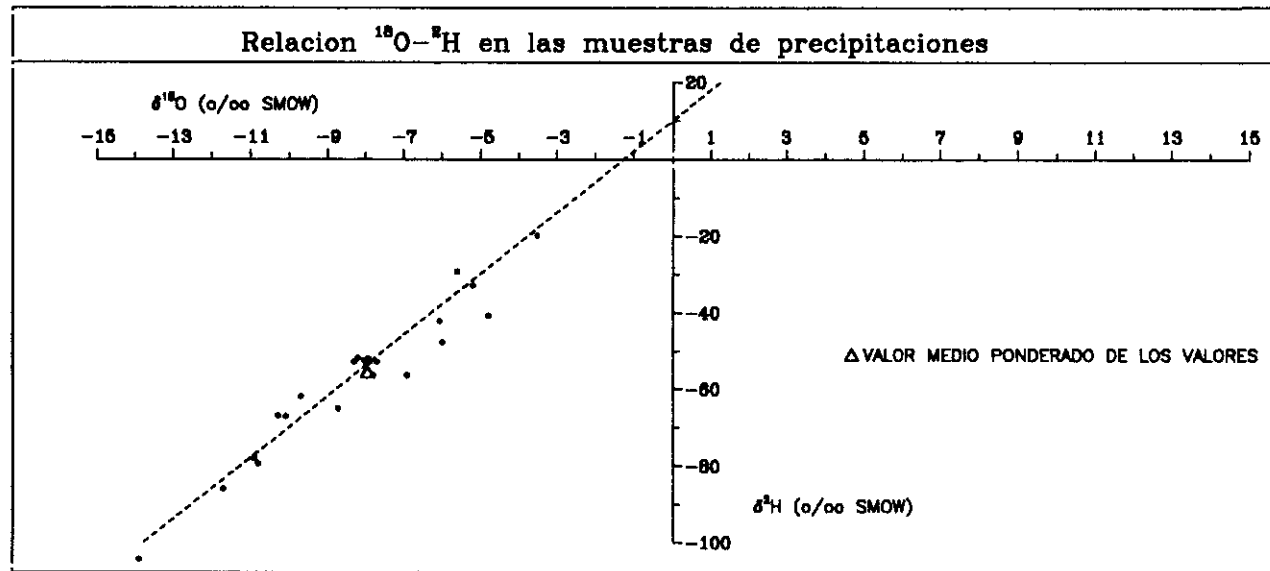


Figura 6-6. Relación ^{18}O -D en la lluvia de Madrid durante el período de noviembre a marzo, y su posición respecto a la Línea de Precipitaciones Mundiales (IAEA, 1970), $\delta^2\text{H} = 8.1 \delta^{18}\text{O} + 11$

6.6.2. Procesos en el acuífero

Maloszewski y Zuber en 1982 recopilaron y formularon matemáticamente las expresiones teóricas básicas que describen los modelos conceptuales de funcionamiento hidráulico más comunes en el medio subterráneo. En el caso del acuífero terciario detrítico de Madrid, las aproximaciones teóricas que más se ajustan al medio físico son posiblemente los modelos de flujo pistón y mezcla total. En la figura 6-7 se ilustra la explicación que a continuación se detalla.

Según el modelo de **flujo pistón** se asume que no existen líneas de flujo a distintas velocidades y que la dispersión hidrodinámica y la difusión molecular son despreciables. Así se puede suponer que el movimiento de la molécula de agua se produce dentro de un "tubo de flujo", desde el área de recarga a la descarga.

En el modelo de **mezcla total o exponencial** la situación física se corresponde con un acuífero libre que se recarga igualmente por toda la superficie topográfica. Se producirían entonces infinidad de "tubos de flujo" con funcionamiento tipo pistón. En captaciones ranuradas de arriba a abajo o en zonas de descarga, se produciría una mezcla ponderada de todas las contribuciones. La formulación matemática de este efecto es equivalente a una mezcla total dentro del propio acuífero. En este modelo tampoco se consideran los efectos de dispersión y difusión.

En el acuífero que se está estudiando -caso real-, el modelo de funcionamiento teórico aplicable debería considerar los modelos de flujo pistón y de mezcla total. La recarga se produciría desigualmente por toda la superficie topográfica, fundamentalmente en las zonas altas de interfluvio. De esta manera, las contribuciones en zonas de descarga o en sondeos ranurados de arriba abajo, requieren una ponderación que se debe estimar en cada caso. No se puede olvidar tampoco que los efectos de dispersión y difusión pueden llegar en ciertas circunstancias a ser muy significativos.

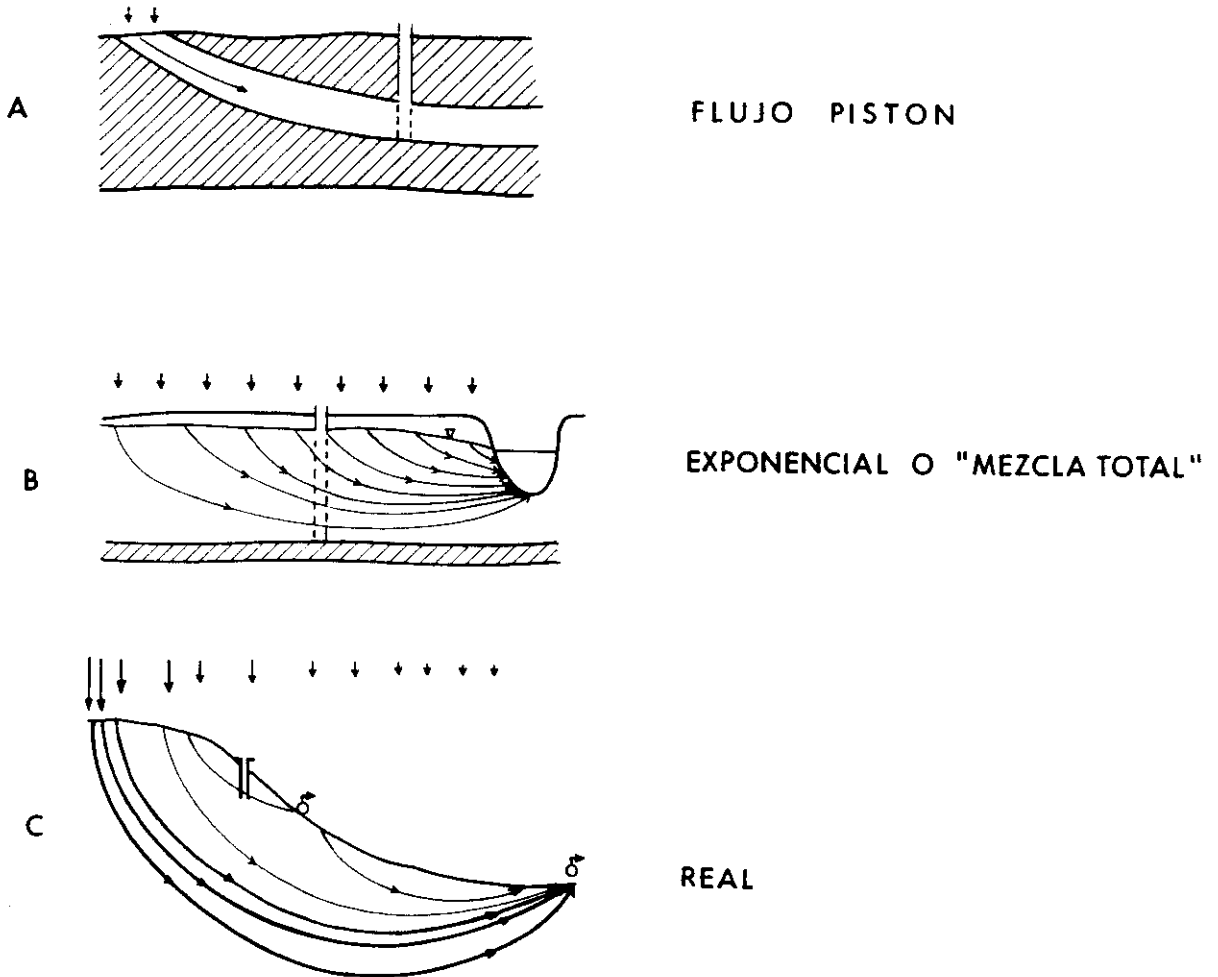


Figura 6-7. Ilustración explicativa de diferentes modelos conceptuales de funcionamiento.

A) Flujo pistón. La recarga de agua se produce en un área localizada y el movimiento posterior se realiza a través de un único "tubo de flujo". B) Modelo exponencial o de mezcla total. La recarga es uniforme en una topografía muy plana. En un pozo totalmente ranurado o en una zona de descarga del sistema, la confluencia de líneas de flujo de diferente punto de recarga produce un agua final que pondera las diferentes contribuciones. C) Caso real. La recarga se produce desigualmente por una superficie topográfica más o menos abrupta. En los puntos, dependiendo de la posición de la rejilla y del modo de muestreo de muestreo hay que considerar situaciones intermedias entre un modelo teórico de flujo pistón y mezcla total. (Modificado de Maloszewski y Zuber, 1982).

Existen aproximaciones que tratan de describir con mayor fiabilidad el comportamiento real de los acuíferos. Por una parte, en los **modelos dispersivos** se acoplan a las formulaciones básicas parámetros correctores para estimar los efectos de dispersión. Por otra, los **modelos de elementos o cajas** (box-models) discretizan un medio heterogéneo en unidades pequeñas en las que pueda ser más fácil definir un modelo conceptual único. Estos refinamientos no pueden aplicarse en la mayoría de los casos, ya que se requiere una definición muy buena de parámetros de difícil estimación. Llamas et al (1982) han presentado los resultados de la aplicación de un modelo de celdas de mezcla bidimensional al análisis del sistema de flujo y transporte de solutos en un perfil vertical del acuífero de Madrid. Los datos obtenidos son consistentes con las edades deducidas por ^{14}C (Herráez, 1983).

6.6.3. Distribución en el área

La interpretación de las concentraciones isotópicas medidas en los perfiles en estudio reviste serias dificultades. En primer lugar, el previsible efecto de homogeneización debido a la uniformidad isotópica en las precipitaciones y por el dilatado paso del agua por la zona no saturada no se observa. Se aprecia un importante rango de variación en los valores registrados (ver tablas 5-13 a 5-15), aunque no tan amplio como en las aguas de lluvia.

En la figura 6-8 se representa la distribución de frecuencias de los valores de ^{18}O para los tres perfiles. Se aprecian dos máximos, lo que parece reflejar dos poblaciones diferentes. Por un lado, se distingue un grupo de aguas de valores isotópicos más "pesados" que los estimados como referencia de infiltración (O-18 de -7.94‰ SMOW y D -55.7‰ SMOW). En el otro rango se agrupan las aguas con contenidos isotópicos similares o algo más ligeros que los mencionados.

La causa más probable de la presencia de aguas isotópicamente "pesadas" en ^{18}O es la existencia de procesos de evaporación. Una manera de evaluar el porcentaje de agua evaporada en una captación es conocer la relación $^{18}\text{O}/^2\text{H}$. Desafortunadamente, sólo se cuenta con unos pocos datos relativos a la concentración de deuterio en agua. En la figura 6-9 se ha representado gráficamente esta relación para las parejas de valores disponibles. Sólo la muestra G03 se encuentra cerca de la recta meteórica mundial; en el resto, las

desviaciones son más o menos significativas.

En materiales de baja permeabilidad, donde se localizan buena parte de las muestras del grupo isotópico más "pesado" en estos perfiles, los procesos de recarga pueden producirse mediante retenciones de agua en la superficie y una lenta infiltración, que producirían un fenómeno de evaporación acusado, en especial, si no existe una cubierta vegetal de importancia (Zimmermann et al., 1967), como es el caso. En zonas de regadío los procesos de evaporación podrían agudizarse. Tampoco se ha de olvidar que el agua de algunos pozos someros y manantiales puede haber sufrido evaporación después de su emergencia.

En cuanto a la población de aguas de contenidos isotópicos similares o más ligeros que la recarga actual, la dispersión respecto a los valores medios ponderados que se han calculado no es muy grande.

Se han comparado los resultados obtenidos en esta investigación con los de Herráez (1983), ya que algunas captaciones muestreadas en ambos trabajos son coincidentes. En la tabla 6-8 se resumen los puntos de coincidencia y los valores de ^{18}O obtenidos en cada investigación.

Mientras dos de las muestras comparadas tienen valores idénticos en los dos trabajos (las situadas en área de recarga), en otros dos hay notables variaciones, precisamente en captaciones de descarga, en las que parece observarse una tendencia a valores menos ligeros en el presente muestreo. Estas diferencias difícilmente pueden ser atribuidas a cambios naturales en el acuífero.

Aunque en esta investigación no se realizó un control de calidad con duplicados, la igualdad de resultados en dos de los puntos y la enorme diferencia en otros dos, junto con la acreditada experiencia de los dos laboratorios implicados (USGS en el presente trabajo y la Universidad de Paris-Sud en el trabajo de Herráez), hacen desechar un error analítico importante y pensar en alguna explicación adicional.

Denominación del punto de agua		^{18}O (por mil SMOW)		
Muestra	Herráez (1983)		Herráez (1983)	Diferencia
F01	603-8-7	-7.9	-7.9	0.0
G03	581-8-11	-8.0	-8.0	0.0
G10	581-7-11	-7.65	-8.6	0.95
G11	581-7-14 (*)	-7.85	-8.7 (*)	0.85

(*) La captación 581-7-14 no corresponde a la G11, sin embargo, su profundidad, características de construcción, cercanía y posición dentro del sistema hidrogeológico (ambos son dos sondeos del Canal de Isabel II en las orillas del Guadarrama en Batres) son muy similares, por lo que se puede considerar una referencia de interés.

Tabla 6-8.- Comparación de los valores analíticos obtenidos en esta investigación y en Herraéz (1983) en puntos coincidentes.

De acuerdo con lo expuesto al describir los diferentes modelos de funcionamiento de un acuífero el régimen de bombeo puede afectar a las muestras recogidas ya que con el tiempo se producen variaciones de potencial que pueden afectar en distinta proporción a los flujos que convergen en el sondeo.

Por tanto, la contribución de aguas de distintas edades varía en relación a la depresión creada. La mezcla resultante extraída por el sondeo puede ver modificada su composición en función de este factor, lo que explicaría los diferentes valores encontrados por Herráez (1983) y la presente investigación. En cualquier caso, hay que tener presente que la diferencia de valores analíticos es muy considerable, lo que limita la posterior interpretación de resultados.

En líneas generales, se puede describir una cierta tendencia a que los valores más ligeros correspondan a aguas con mayor tiempo de residencia en el acuífero (en este sistema pueden llegar a ser del orden de millares de años). Esta observación es explicada por Herráez (1983) como reflejo de condiciones paleoclimáticas. En épocas pasadas, más frías, las aguas infiltradas tendrían una composición isotópica más ligera que en la actualidad.

Otra hipótesis (ref. capítulo 2-5), apuntada por Molina (1989) es considerar que en el proceso de formación de esmectitas se produce un fraccionamiento isotópico, de manera que la matriz sólida queda enriquecida en isótopos pesados, y el agua, en ligeros. No obstante, este proceso se ve favorecido a alta temperatura, condición que no se registra en el acuífero objeto de estudio.

En resumen, a partir de la información de ^{18}O y D, se puede considerar que:

- a) Los fenómenos de evaporación pueden ser muy intensos durante el proceso de infiltración, en especial en zonas de baja permeabilidad (facies arcóscicas distales y facies de transición), y suelos desprovistos de vegetación. Las diferencias locales en las tasas de infiltración y evaporación pueden ser la causa más importante de enriquecimiento en isótopos pesados.
- b) En el grupo de aguas más "ligeras" se observa quizá una cierta tendencia a que los valores más negativos se localicen en los puntos con aguas de mayor tiempo de permanencia en el acuífero.

La explicación a esta observación no está totalmente clara, aunque se considera que la mezcla desigual de diferentes flujos en el punto de muestreo, la existencia de paleoaguas más ligeras que las actuales o el fraccionamiento isotópico que puede inducir la neoformación de esmectitas pueden ser factores a considerar.

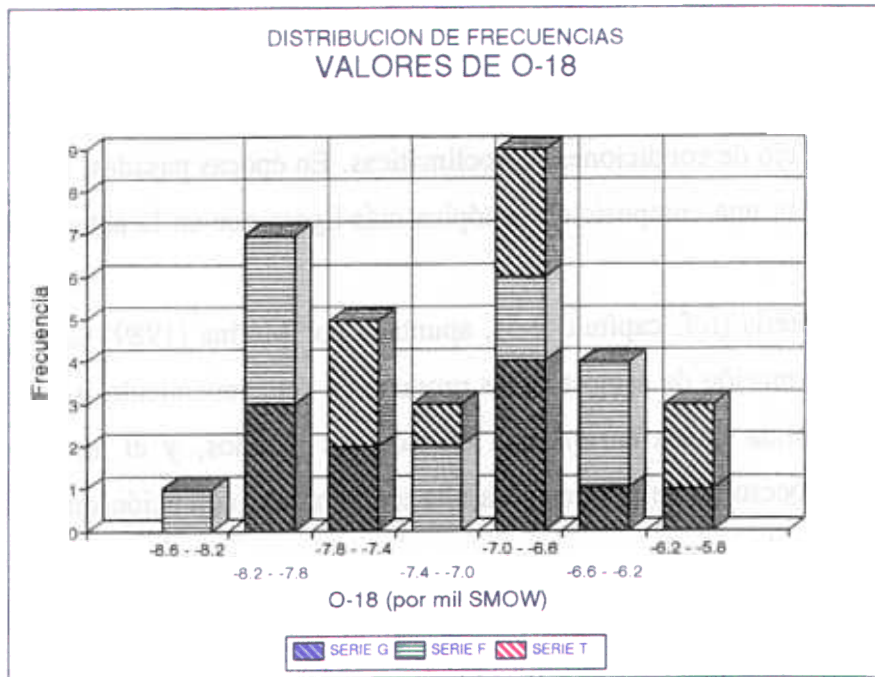


Figura 6-8. Distribución de frecuencias para los valores de ¹⁸O en los tres perfiles en estudio.

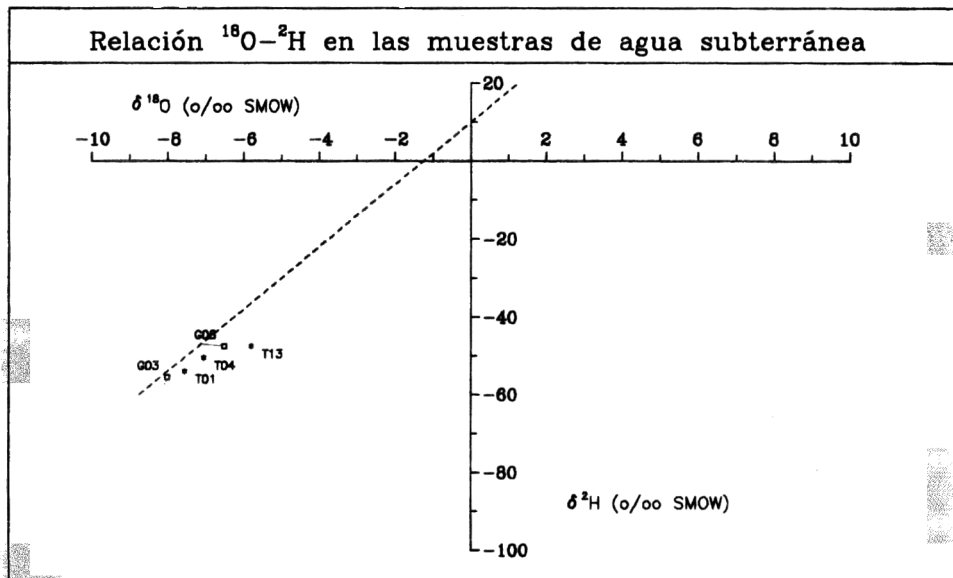


Figura 6-9. Relación ¹⁸O-D en las muestras en estudio.

6.7. INFORMACION SOBRE CARBONO-13.

En el apartado 3.4. ya se han expuesto los criterios teóricos básicos en los que se basa la utilidad de la información del ^{13}C en los estudios de interacción roca-agua. Como se ha comentado, este contenido isotópico ayuda a identificar y cuantificar las fuentes de carbono inorgánico en disolución. Por tanto, su aplicación más directa se realizará en los próximos capítulos, durante el proceso de definición de reacciones.

No obstante, conviene recordar que a partir de referencias bibliográficas se ha podido acotar el intervalo de variación más probable de contenidos de ^{13}C en las diferentes fuentes que pueden aportar carbono inorgánico al agua.

Aunque en general la contribución de ^{13}C de los carbonatos disueltos en agua de lluvia suele ser muy pequeña respecto al total de carbonatos presentes en una muestra de agua, la baja mineralización de algunas de las aguas estudiadas (en concreto, las relacionadas con las arcosas del perfil F) hacen que no pueda ser despreciable tal aporte. Considerando que el agua de lluvia se encuentra en equilibrio con el CO_2 atmosférico, los valores de ^{13}C que presentaría serían del orden de -7 ‰ PDB (Fritz y Fontes, 1980).

Volviendo a las referencias indicadas en el apartado 3.4., el paso por la zona no saturada provoca un acusado descenso de valores, debido a la disolución de CO_2 de origen edáfico (muy "ligero"). Los valores que se pueden asignar al CO_2 del suelo dependen del tipo de vegetación existente y de su metabolismo. Las plantas clasificadas como C_4 presentan unos contenidos en ^{13}C entre -12 y -14 ‰ PDB , mientras que las C_3 se sitúan en torno a -25 ‰ .

Las especies vegetales referidas en el "Mapa de series de vegetación" (Rivas-Martínez, 1983), tienen predominantemente un metabolismo de tipo C_3 (ver apartado 2.6). Por tanto al agua a su paso por los horizontes edáficos reflejará la influencia de la materia orgánica "muy ligera" en el carbono inorgánico del agua.

En la muestra F01, de muy escasa mineralización, se registró un valor de ^{13}C de -17.5 ‰ PDB , lo que parece indicar que el fenómeno de mineralización en este caso podría haber

sido la disolución de CO₂ del suelo.

Posteriormente, las fuentes más importantes de carbono inorgánico a la solución son, por una parte, los carbonatos sólidos del suelo, isotópicamente "pesados" y por otra, la materia orgánica, que representa un término de carbono "ligero".

García del Cura y Ordoñez (1984) dan un valor medio de -8 ‰ PDB en carbonatos biogénicos fluviales de la región central de la Península. Los análisis de ¹³C efectuados por Wright y Alonso (1992) en carbonatos pedogénicos al norte de Madrid muestran una variación de valores entre -10 y -5.5 ‰ PDB. Bellanca et al (1992) exponen los valores obtenidos para una serie en la zona de Esquivias, que varían entre valores de +2.9 ‰ para materiales que muestran condiciones de fuerte evaporación y -9.8 ‰ PDB para facies lacustres asociadas a niveles más profundos y aguas más diluidas. Los trabajos de Calvo et. al. (1994) también confirman estos datos.

En todas estas publicaciones se señala la gran variación de composición isotópica en los carbonatos lacustres, debido a la dependencia que muestra este valor con los procesos de fotosíntesis, períodos de somerización-profundización, evaporación, diagénesis, etc. Asimismo Wright y Alonso (1992) han verificado como los procesos de pedogénesis en los carbonatos provocan un fraccionamiento hacia términos más ligeros.

Considerando estos factores, y el hecho de que el área de estudio se encuentra en la parte correspondiente a facies de transición, donde se manifiestan evidencias de evaporación (niveles de yeso, y que no son esperables fenómenos de pedogénesis en profundidad, se puede suponer que los carbonatos lacustres presentes mostrarán una tendencia hacia valores más pesados que los descritos por Wright y Alonso (1992) y Bellanca et al. (1992).

En la zona de facies arcólicas, los carbonatos se pueden considerar de tipo fluvial, con un contenido en ¹³C del orden de -10 ‰ PDB (Molina, 1989). Para las facies de borde de lago se considerarán valores entre -5 y 0 ‰ PDB. Concretamente, un contenido de -3 ‰ parece ajustarse bien a los valores observados en las aguas subterráneas (ver apartado 7.1.3.).

En las tablas 5-13, 5-14 y 5-15 se recogen los resultados analíticos de contenidos en ^{13}C obtenidos en algunas muestras de agua. El histograma de valores de ^{13}C medidos, representado en la figura 6-10 está centrado en una única tendencia (valores entre -12 y -14 ‰ PDB) aunque muy tendida hacia valores negativos. Las muestras que se dispersan hacia esos intervalos reflejan la influencia de la materia orgánica, muy "ligera", en el carbono inorgánico en agua.

El hecho de que la mayor parte de las muestras, en especial de la serie G y F, tengan una distribución tan centrada hace pensar que existe una fuente de carbono en disolución común en todo el área. Como primera aproximación se puede considerar que después del paso del agua por la zona no saturada, la disolución de carbonatos sólidos ha sido el mecanismo primordial que ha incrementado el carbono inorgánico en disolución.

Se observa que las aguas más evolucionadas de los perfiles tienden hacia un cierto valor de ^{13}C , lo que se interpreta como que a partir de un cierto momento, el medio subterráneo se comporta como un sistema cerrado al CO_2 , por lo que la disolución de carbonatos se produce a un ritmo cada vez más lento (ver apartado 3.4).

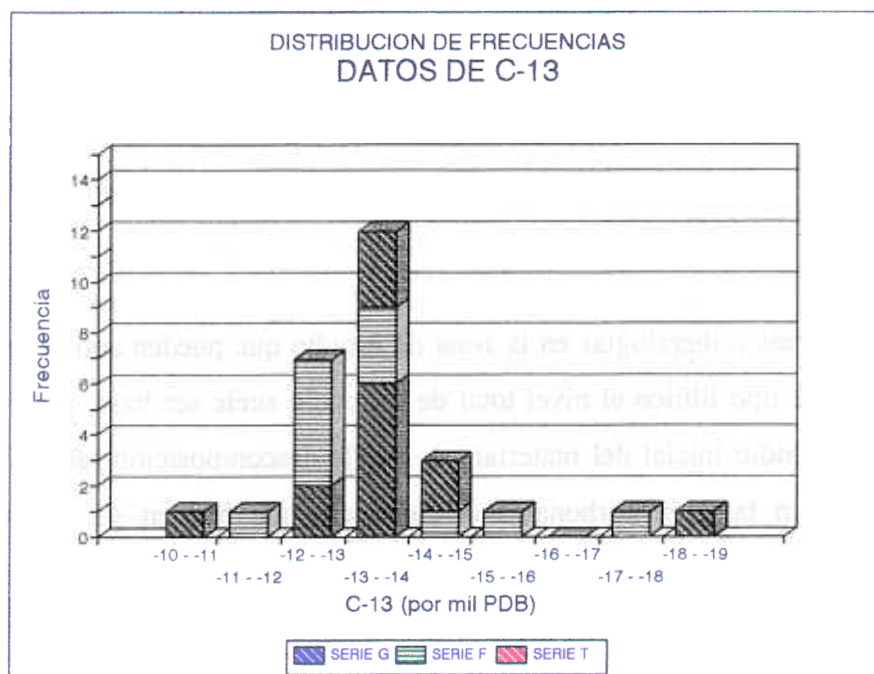


Figura 6-10. Histograma de frecuencias de ^{13}C .

Hay que mencionar también que la composición isotópica en ^{13}C de aguas contaminadas puede ser de carácter más pesado que lo que cabría esperar por su origen orgánico. Baedeker y Back (1979) encontraron que el metano producido en los proceso de descomposición orgánica acumularía las fracciones más ligeras de carbono, y por su carácter gaseoso podría difundirse por la zona no saturada hacia a atmósfera. El lixiviado restante quedaría enriquecido en isótopos pesados.

6.8. RELACION ISOTOPICA $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

El estudio combinado de los contenidos de estroncio en agua y su composición isotópica puede ser muy valiosa a la hora de dilucidar los orígenes de los solutos en disolución. Los contenidos de isótopos estables de elementos pesados (como el estroncio), al contrario que para los isótopos ligeros, no se fraccionan durante las reacciones químicas ni dependen de la temperatura (Pearson et al., 1991).

En esta investigación se ha contado con análisis de contenido total de estroncio en todas las muestras de agua, mientras que se dispone de información de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para 11 de ellas correspondientes a las muestras de las series G y T, que se recogen en la tabla 6-9.

Existen diversas mineralogías en la zona de estudio que pueden aportar estroncio al agua. En silicatos de tipo illítico el nivel total de estroncio suele ser bajo, aunque depende de la cantidad de rubidio inicial del material, ya que la descomposición radiactiva de ^{87}Rb produce ^{87}Sr . Existen también carbonatos de estroncio que pueden ser de importancia asociados con aragonito. No obstante, la asociación más frecuente de estroncio en medios sedimentario es en forma de sulfato, celestina, en asociación con yeso.

Nº	Sr (mg/L)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
G10	0.024*	0.711596*
G12	0.609**	0.712139*
T01	2.61**	0.710603*
T02	0.96**	0.710507*
T04	0.435**	0.709086*
T07	0.261**	0.710334*
T08	1.218**	0.710679*
T09	0.87**	0.712594*
T10	0.78**	0.709974*
T11	0.96**	0.709874*
T12	0.52**	0.709972*

Determinaciones realizadas en:

* Centre de Geochimie de la Surface. Strasbourg. Francia.

** Geological Survey. Reston, Va. USA.

Tabla 6-9. Valores disponibles de la relación isotópica ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr y concentraciones totales de estroncio en agua.

En las figuras 6-11 y 6-12 se representa la relación que existe entre concentraciones de estroncio y conductividad y sulfatos respectivamente. Se aprecia una tendencia clara al aumento de estroncio con la mineralización, y más concretamente con los contenidos de sulfatos. Sólo cuatro muestras, de muy bajo contenido en estroncio, escapan a esta tendencia. Pertenecen a captaciones situadas en descarga de materiales silicatados de bajos contenidos en carbonatos. En la figura 6-13, se aprecia la buena correlación de toda la población en estudio entre contenidos de calcio y estroncio, lo que indica su similar comportamiento. La relación Ca⁺⁺/Sr⁺⁺ se mantiene en unos rangos de variación muy estrechos.

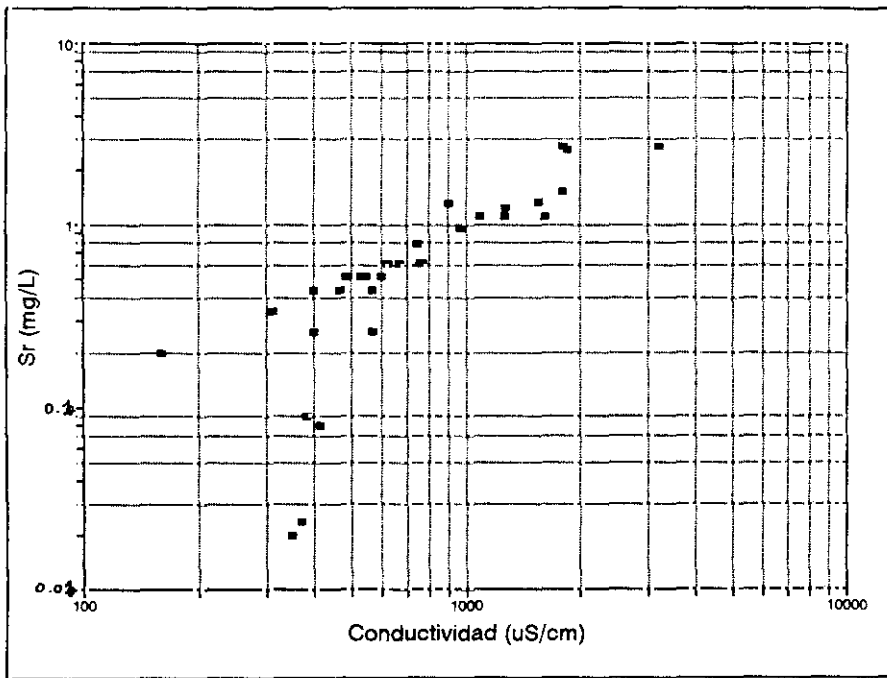


Figura 6-11. Relación entre conductividad y contenido de estroncio en agua.

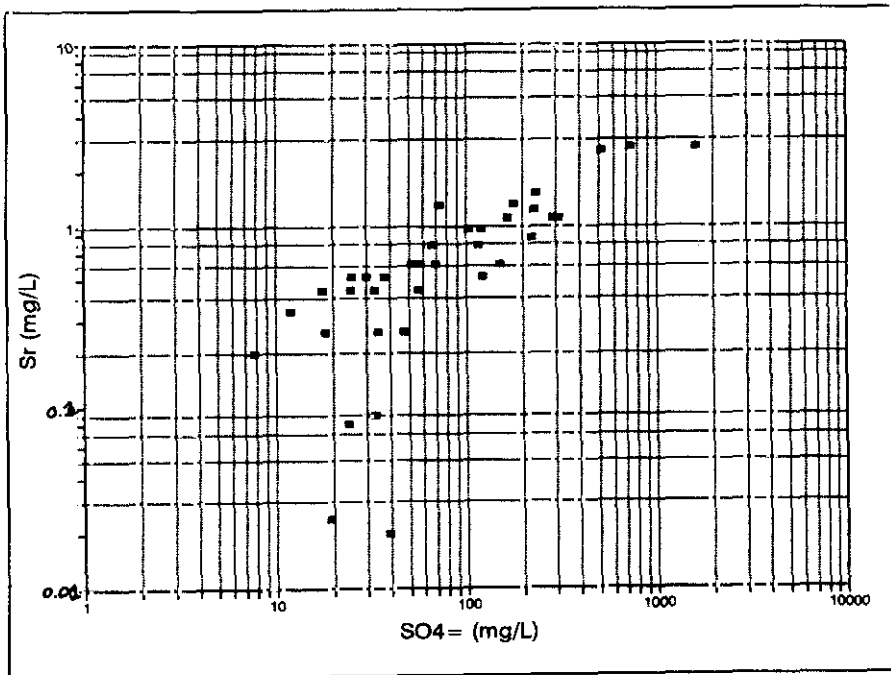


Figura 6-12. Relación entre contenido de sulfato y estroncio en agua.

Según se recoge en Fritz (1981) la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ puede servir para caracterizar el origen de la mineralización en las aguas. Para cuencas sedimentarias con carbonatos y sulfatos de origen marino, se han encontrado valores entre 0.7109 y 0.7115. Sin embargo, en aguas relacionadas con materiales graníticos esta relación es más elevada, del orden de 0.718.

Considerando estos rangos orientativos, las aguas muestreadas en esta investigación son típicas de medios sedimentarios, aunque se puede establecer una gradación, tal como se refleja en la figura 6.14. La muestra bicarbonatada sódica corresponde a la captación G10, situada en la descarga del río Guadarrama, en materiales arcósicos de bajos contenidos en carbonatos. Se caracteriza por una concentración de estroncio muy baja y una relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ alta, del orden de 0.712.

También se distingue un grupo de muestras muy homogéneas, de tipo bicarbonatado magnésico, T10, T11 y T12, con contenidos muy similares en estroncio total (entre 0.5 y 1 mg/L) y relaciones isotópicas (próximas a 0.71).

Cuatro muestras de la serie T con clara influencia de materiales yesíferos, T01, T02, T07 y T08, presentan una relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ bastante constante, alrededor de 0.7105, aunque con contenidos de estroncio variables, según hayan disuelto más o menos cantidad de yesos.

Existen también muestras que escapan a estas observaciones. En el caso de G12, de una relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ "pesada", podría tener mayor influencia de micas y arcillas illíticas. No parece haber una explicación clara para interpretar los valores tan "ligeros" de T04.

Al ser un número de muestras tan limitado y que representan condiciones hidrogeoquímicas tan distintas, la interpretación de esta relación isotópica es muy limitada.

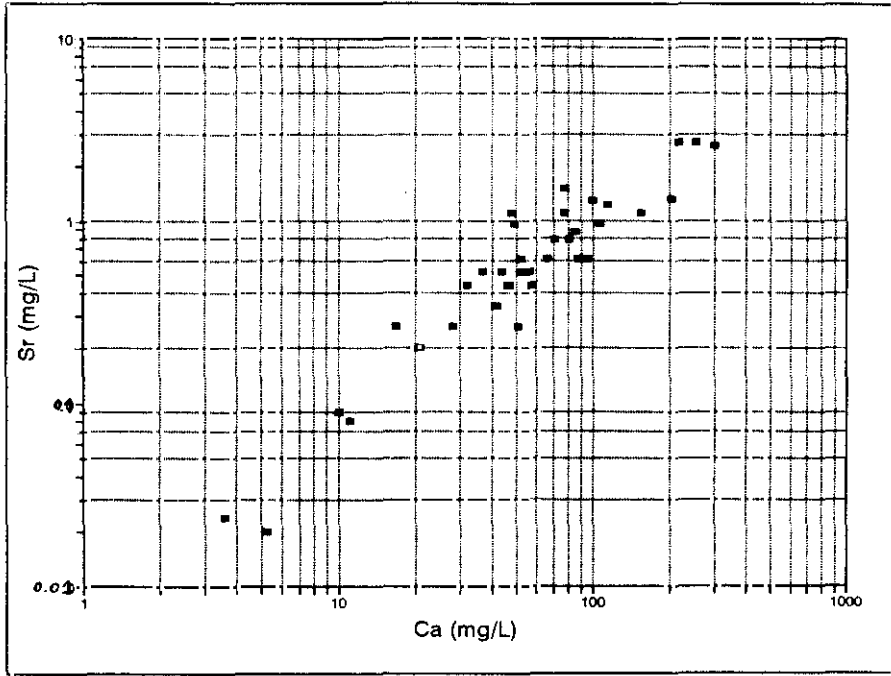


Figura 6-13. Relación entre contenidos de calcio y estroncio en agua.

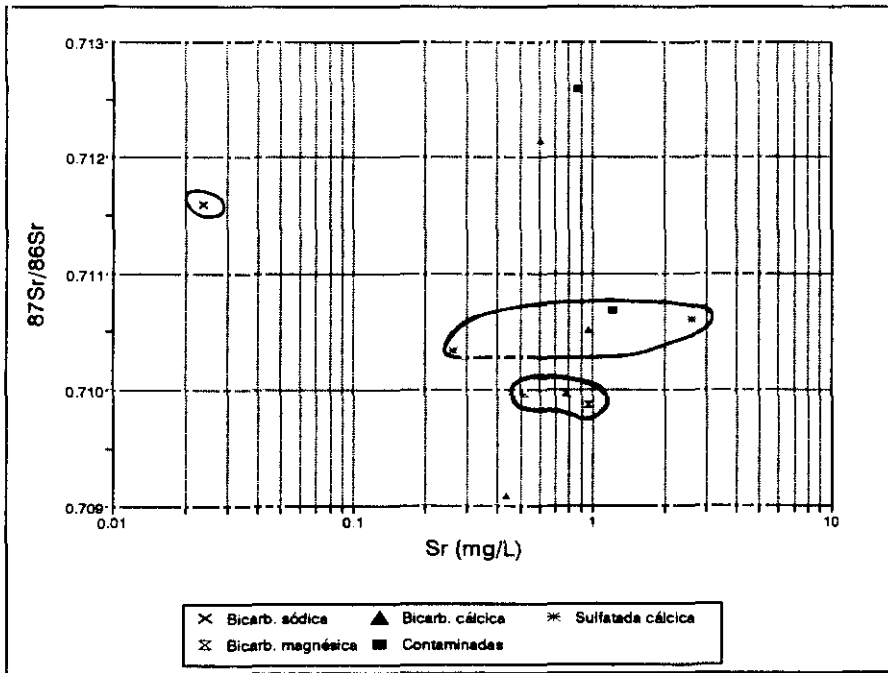


Figura 6-14. Relación entre contenido de estroncio y relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

6.9. FACIES HIDROQUÍMICAS

Las observaciones realizadas hasta ahora en este capítulo han puesto de manifiesto una gran heterogeneidad en las características químicas e isotópicas de las aguas subterráneas de la zona. En la interpretación de estas características se ha hecho necesario recurrir a factores de difícil evaluación como complejas variaciones litológicas, diferentes condiciones de infiltración en el área o inconsistencias en la definición del sistema de flujo.

El proceso de análisis previo tiene como fin poder distinguir las familias hidroquímicas existentes en los perfiles en estudio. Esta caracterización se completará en los capítulos siguientes, donde se profundizará en la definición detallada del sistema acuoso y su relación con las fases sólidas.

En primer lugar, se puede distinguir un grupo de aguas en relación con materiales silicatados con muy bajos contenidos en carbonatos y otras sales solubles. En este grupo se encuentran 5 muestras de la serie F: F01, F02, F03, F06 y F07, así como dos de la serie G: G10 y G11. Se caracterizan por su baja conductividad, y bajos contenidos iónicos en disolución, aún en muestras muy evolucionadas. Dentro de este grupo se distinguen las muestras situadas en recarga (F01, F02) de las más evolucionadas, en situaciones hidrogeológicas intermedias o de descarga (F03, F06, F07, G10, G11).

Los contenidos en sílice disuelta son elevados en recarga, con tendencia clara a disminuir al aumentar el tiempo de residencia del agua en el acuífero. Los pHs registrados indican una marcada tendencia a la basicidad en muestras intermedias y de descarga, lo que parece indicar que a partir de un cierto momento, el sistema acuoso queda cerrado al CO_2 de la zona no saturada o la atmósfera. Este hecho parece ser responsable de que incluso en muestras evolucionadas, como F06 y F07, no alcancen la saturación en calcita u otros carbonatos.

En las figuras 6-15 y 6-16 se han representado estas muestras en diagramas del tipo que se presenta en Issar et al., 1984.

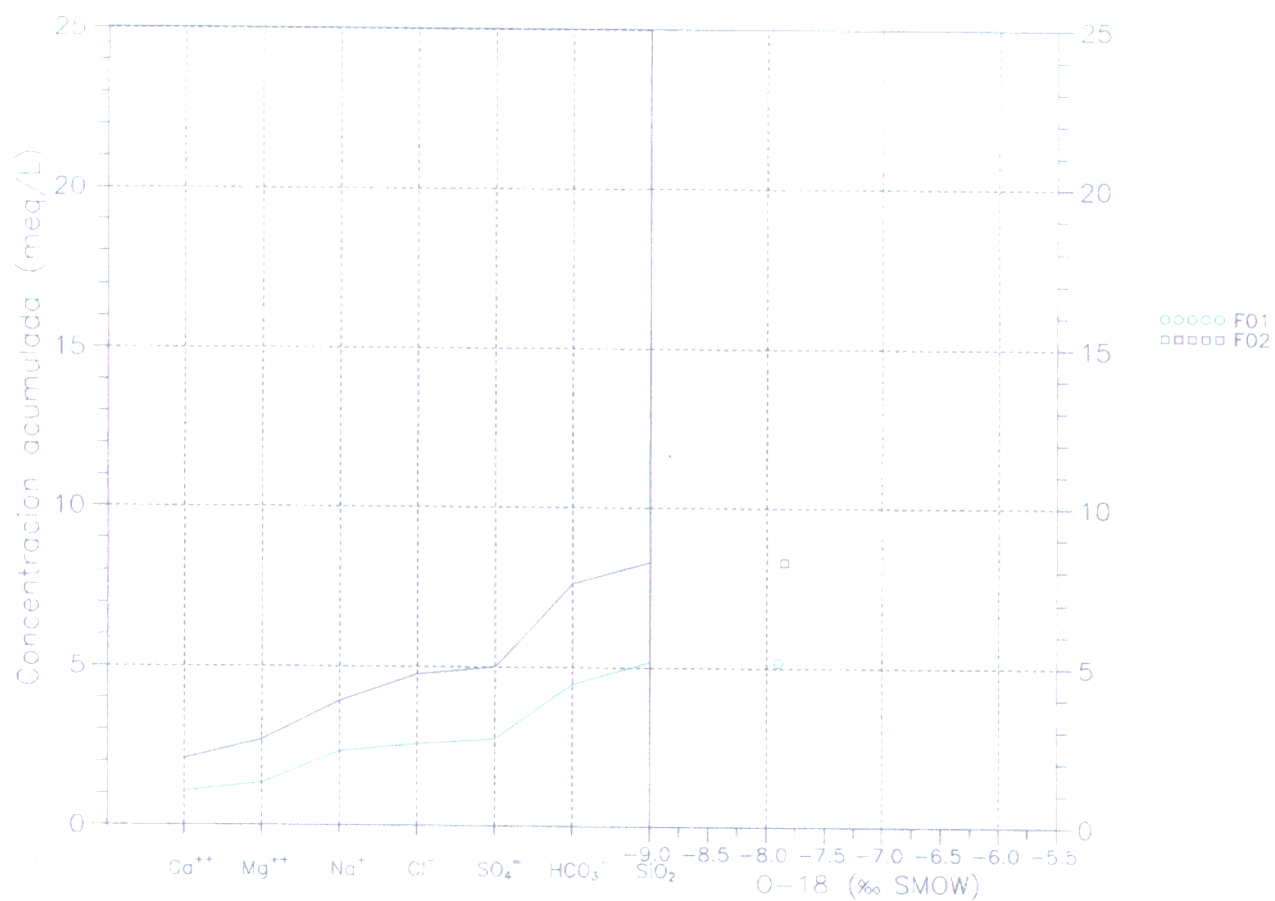


Figura 6-15. Diagrama de Issar para aguas de recarga en zona de silicatos con bajos contenidos en carbonatos.

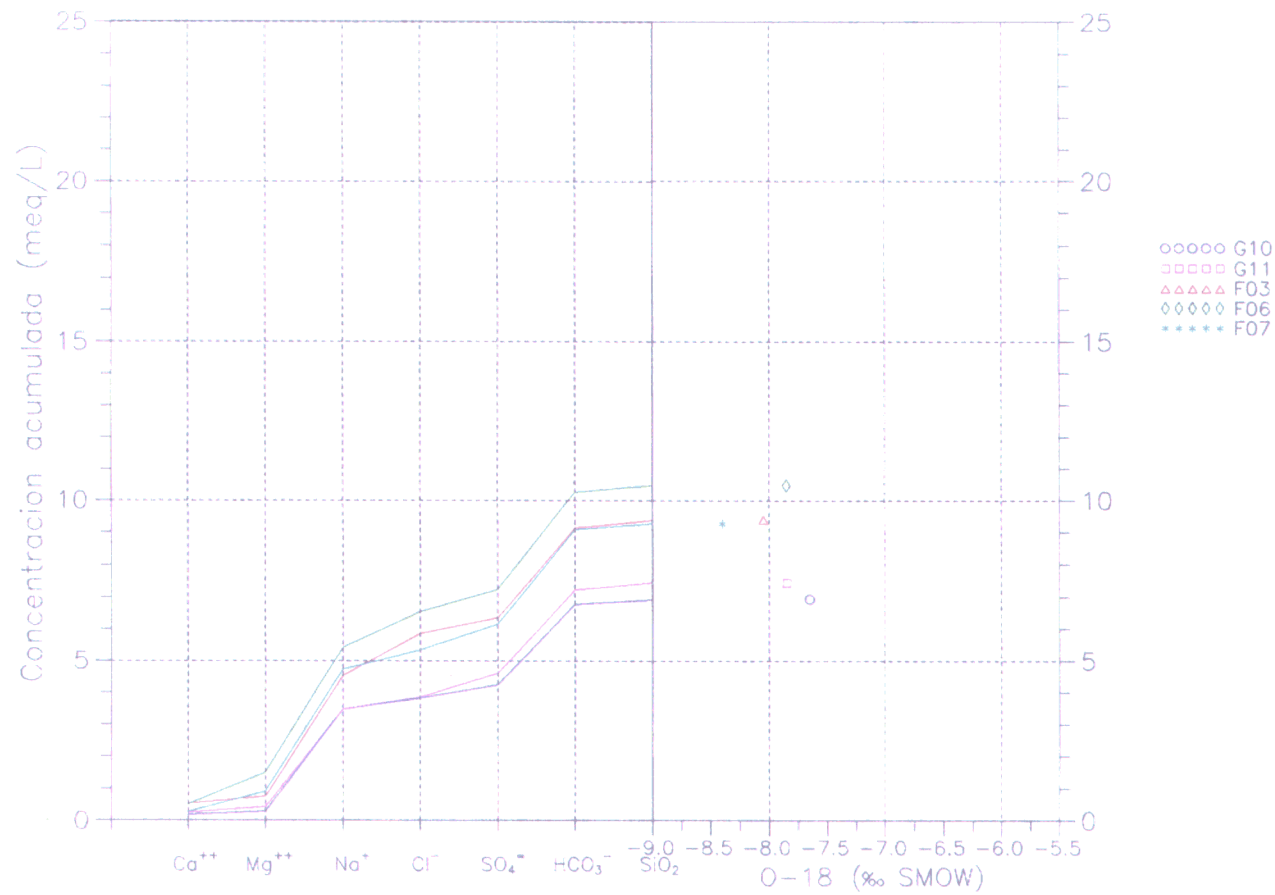


Figura 6-16. Diagrama de Issar para aguas de descarga en zona de silicatos con bajos contenidos en carbonatos.

Este tipo de diagramas permite combinar información química e isotópica simultáneamente. La zona izquierda del diagrama es de tipo columnar similar a los diagramas de Schoeller. No obstante, al representar concentraciones iónicas acumuladas en diferentes ejes. El rasgo gráfico a analizar es la pendiente, no los máximos o mínimos como en el caso de los diagramas columnares de Schoeller. Las mayores pendientes corresponden a mayores contenidos iónicos. En el último eje, SiO_2 , se acumulan todos los valores representados, lo que en principio puede considerarse que refleja el grado total de mineralización de la muestra. Este valor se representa en el eje y de la zona derecha del diagrama, y lo enfrenta con un valor isotópico, en este caso, ^{18}O en el eje X.

Se aprecia claramente una evolución desde términos bicarbonatados cálcico-sódicos hacia muestras de tipo sódico. Los valores de ^{18}O se sitúan próximos a -8‰ SMOW, cercanos al valor de recarga calculado a partir de las precipitaciones. Este grupo de aguas se estudiará con más detalle en el capítulo 7.

Por otra parte, se puede señalar la presencia de un numeroso grupo de aguas asociado a fases sólidas fundamentalmente silicatadas, pero con un alto contenido en carbonatos. Se representan en los diagramas de las figuras 6-17, 6-18 y 6-19.

En el primer diagrama (figura 6-17) se reúnen muestras localizadas en la zona de recarga de la serie G: G01, G02, G03, G04, G05, G06, G07, G08 Y G12. En el segundo (figura 6-18) aparecen agrupadas las muestras con características de recarga en las series F y T: F4, F10, T02, T03, T04 y T05. Mientras, en la figura 6-19 se incluyen las muestras F08 y F09, pozos de la vega del Guadarrama con características de descarga, y síntomas de contaminación.

Globalmente, se caracterizan por una mineralización mayor que la señalada para el grupo de aguas descrito antes. En zonas de recarga, las muestras son marcadamente cálcicas, mientras que en descarga son sódicas. Por los elevados contenidos de calcita en la matriz sólida, las aguas se saturan en carbonatos desde los primeros estadios de recarga. La concentración de SiO_2 es alta y los pHs se mantienen en rango de neutralidad.

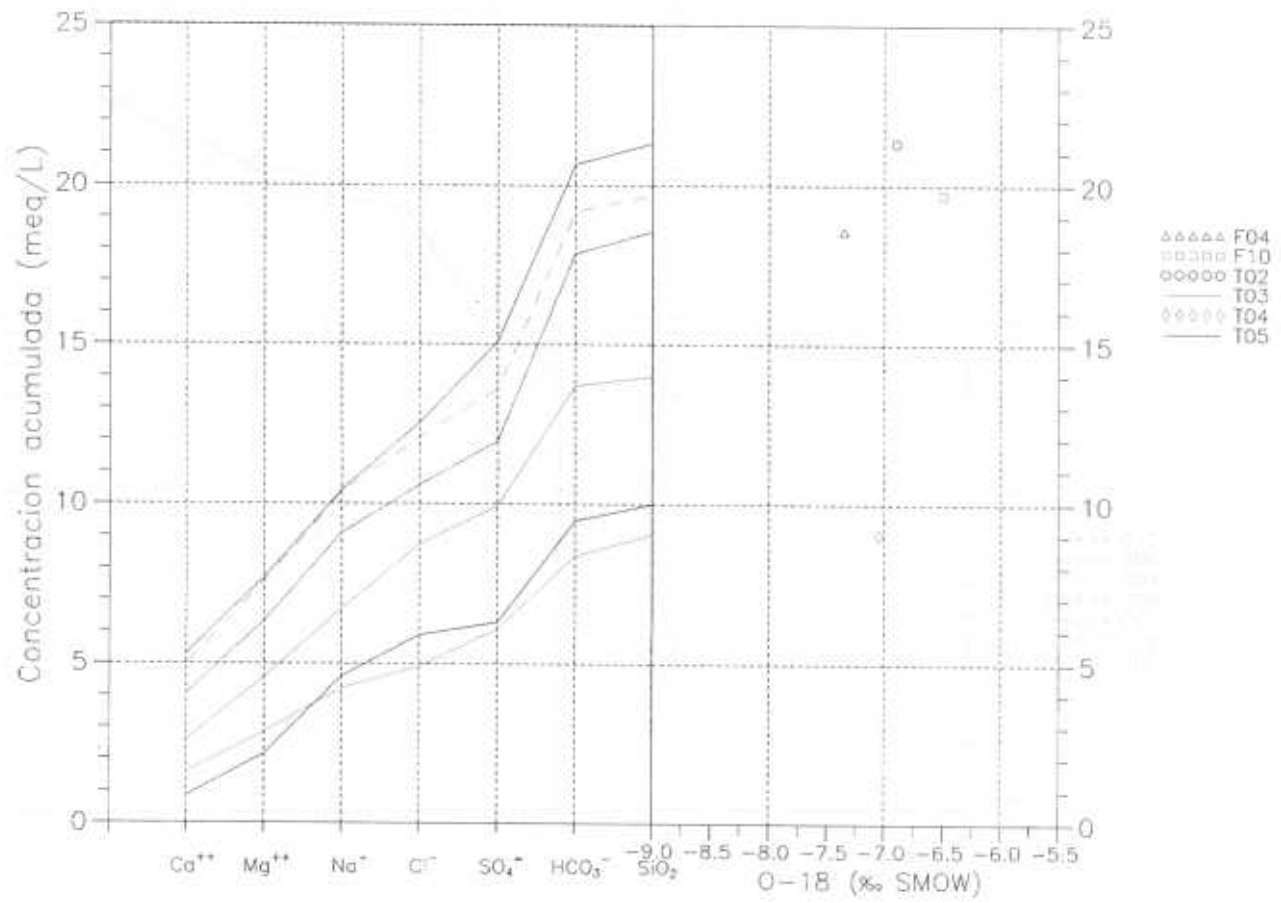


Figura 6-17. Diagrama de Issar para aguas de recarga de la serie G en zona de silicatos con altos contenidos en carbonatos.

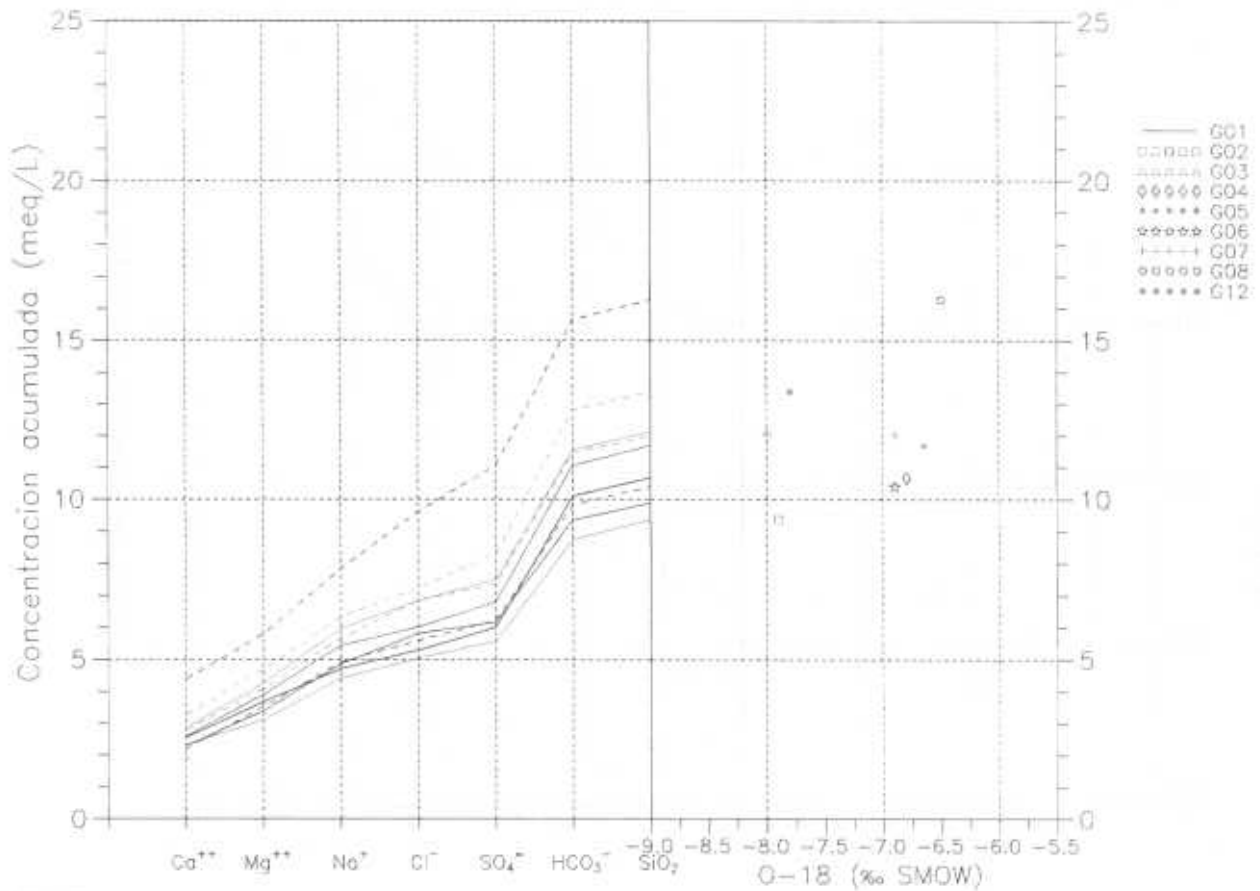


Figura 6-18. Diagrama de Issar para aguas de recarga de las series T y F en zona de silicatos con altos contenidos en carbonatos.

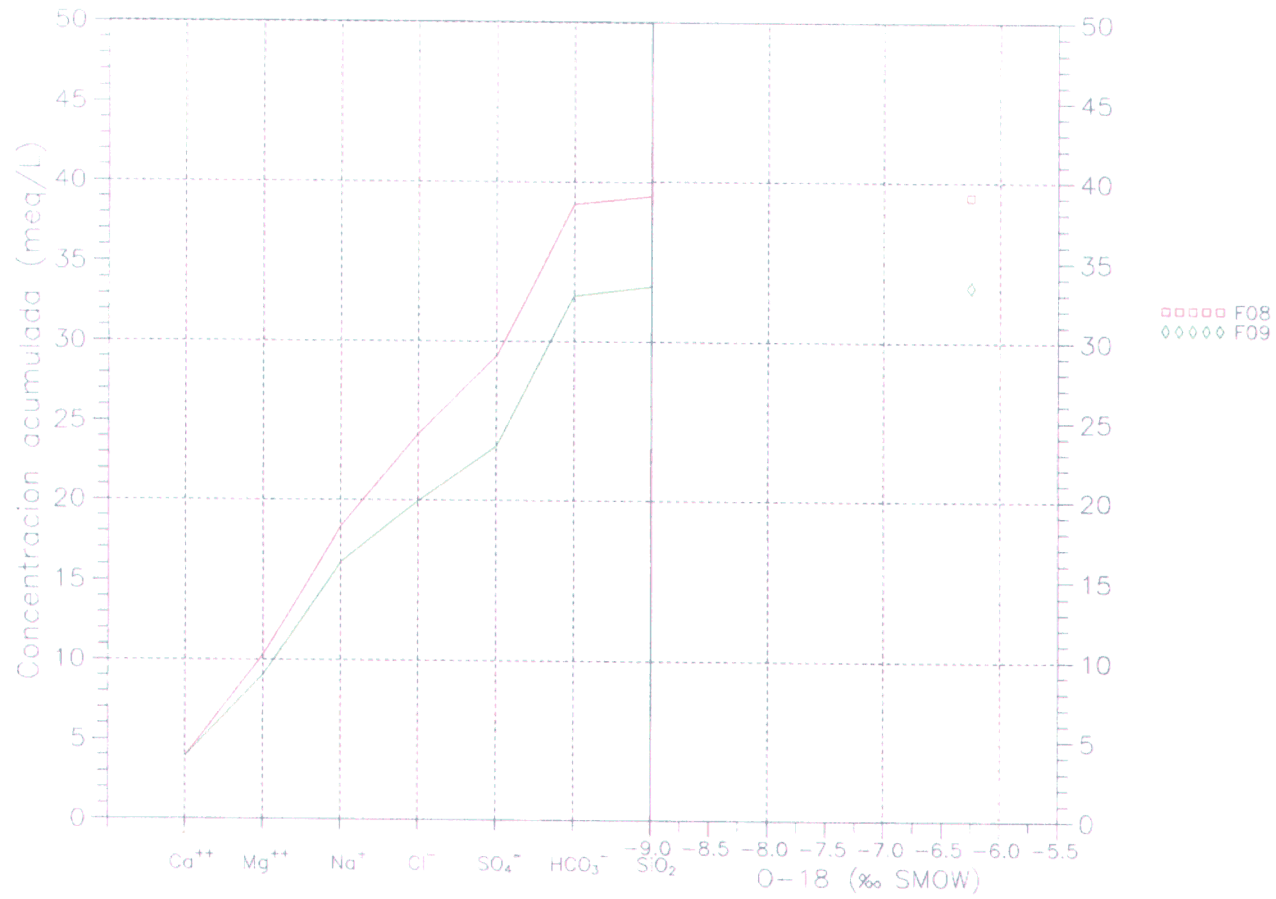


Figura 6-19. Diagrama de Issar para aguas de descarga de la serie F en zona de silicatos con altos contenidos en carbonatos.

Respecto a los valores de ^{18}O , se aprecian tanto aguas ligeras como pesadas. Los valores más negativos parecen asociarse con captaciones más profundas que podrían interceptar flujos de largo recorrido, aunque también existen puntos, como el manantial de Batres, con características más someras. El análisis detallado de este grupo de aguas se realizará en el capítulo 8.

En la figura 6-20 se agrupan en un diagrama de Issar las muestras F11, F12, T01, T06 y T07. Las cinco son de tipo sulfatado cálcico, aunque con evidentes diferencias de mineralización total entre ellas. Hay que hacer notar que la escala en el eje y es muy superior a los grupos anteriormente comentados.

En la serie T no hay afloramientos de materiales sulfatados hasta Pinto, pero existen, a escasa profundidad, intercalaciones de yesos de mayor o menor potencia hasta Griñón (ver capítulo 5.2.1.) que pueden explicar el carácter sulfatado cálcico de T01, T06 y T07.

En cuanto las dos muestras sulfatadas cálcicas F11 y F12 se localizan en el aluvial del Tajo. Aún con posibles influencias del cuaternario, debe haber materiales yesíferos en profundidad para explicar la presencia de estas aguas. También se aprecia en estas muestras síntomas de haber sufrido procesos de evaporación y contaminación. Los contenidos en sílice son bajos, los pHs rondan la neutralidad, y las conductividades son elevadas. Aunque se llega a la saturación en carbonatos, no se alcanza la de yeso.

La familia de aguas representada en la figura 6-21 (T10, T11 y T12) es de tipo bicarbonatado magnésico, con porcentajes de sulfatos de cierta consideración. Los contenidos en sílice son relativamente altos. Parece que este tipo de aguas podría estar en relación con esmectitas muy magnésicas, tipo saponitas, o minerales fibrosos de tipo sepiolita. En las tres muestras se distinguen síntomas de evaporación muy comunes en materiales de permeabilidad reducida. Este grupo de aguas se analizará en detalle en el capítulo 9.

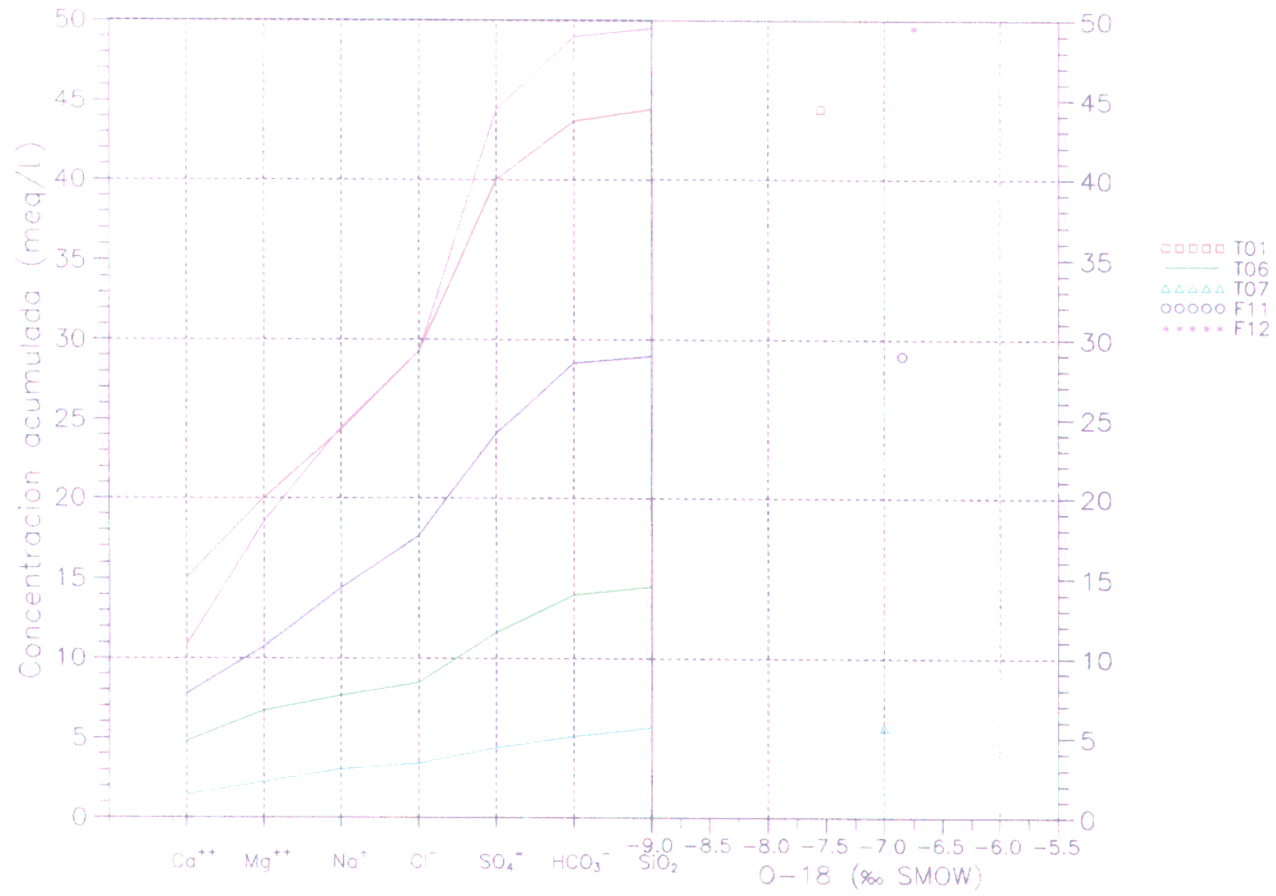


Figura 6-20. Diagrama de Issar para aguas de tipo sulfatado cálcico.

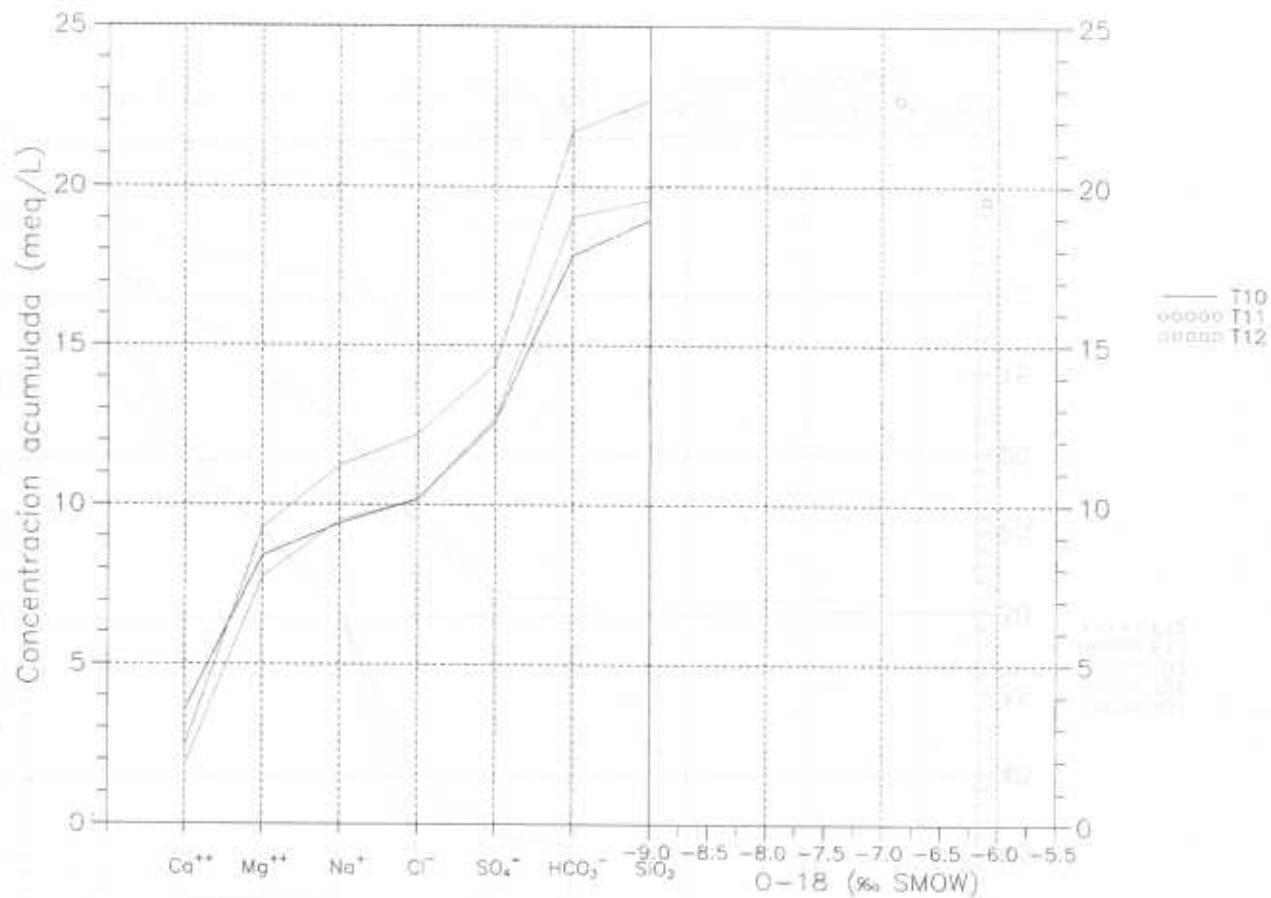


Figura 6-21. Diagrama de Issar para aguas de tipo bicarbonatado magnésico.

Las muestras F05 y T13 se reúnen en el diagrama de Issar de la figura 6-22. Son de tipo sulfatado magnésico si bien con diferencias de mineralización muy acusadas (notar escala del eje y). Las características de estas aguas reúnen rasgos de los dos grupos comentados antes. Por una parte, su contenido en sulfatos indica la influencia de materiales yesíferos, mientras que, por otra, la elevada concentración de magnesio se relaciona con silicatos arcillosos muy magnésicos (saponitas, sepiolitas). Poseen contenidos en sílice considerables y pHs ligeramente altos. En cuanto al ^{18}O también se observan rasgos de haber sufrido evaporación.

Por último, en la figura 6-23, se incluyen tres muestras con características mixtas, corresponden a las muestras G09, T08 y T09. Se aprecia una pendiente bastante constante en la zona de los componentes iónicos, es decir, escasa diferenciación geoquímica, muy común en muestras muy alteradas. Los contenidos en nitratos son considerables para el caso de G09, con 102 mg/L y para T09, con 53 mg/L.

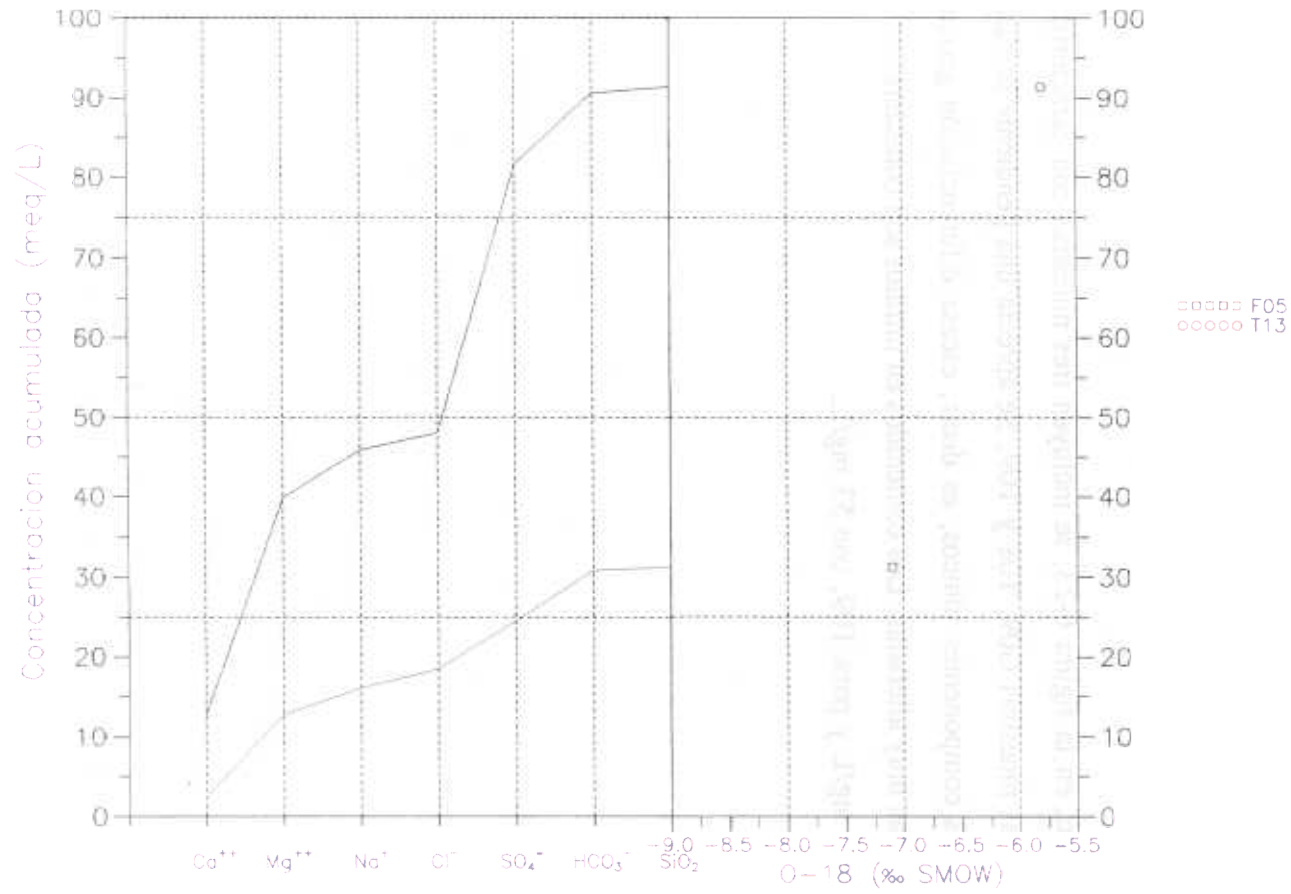


Figura 6-22. Diagrama de Issar para aguas de tipo sulfatado magnésico.

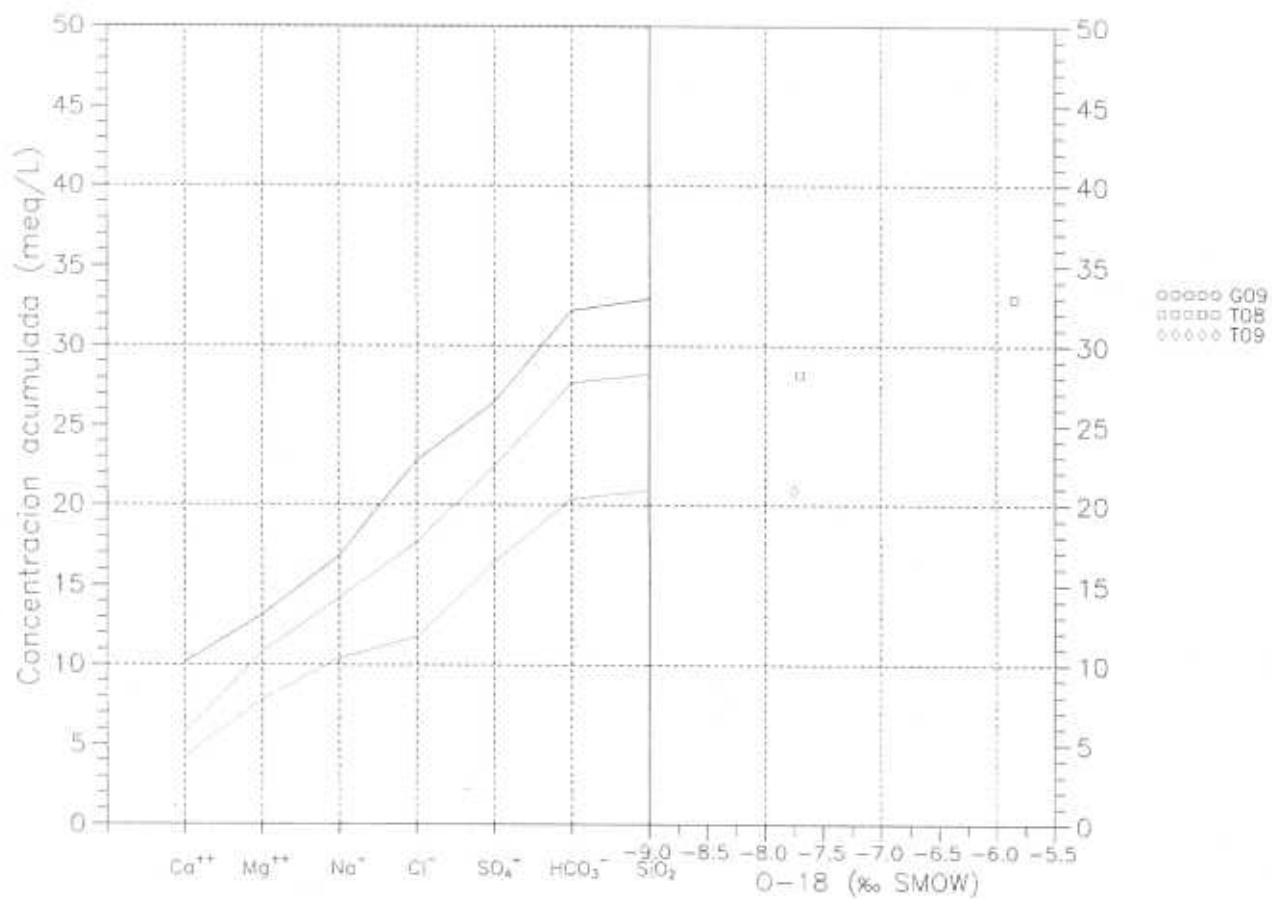


Figura 6-23. Diagrama de Issar para las muestras G09, T08 y T09.

7. REACCIONES ROCA-AGUA EN SILICATOS CON BAJOS CONTENIDOS EN CARBONATOS

En el capítulo 6 se ha realizado una descripción cualitativa de las características químicas observadas en las muestras de agua en estudio. Esto ha permitido distinguir los tipos de aguas existentes y relacionarlos con las litologías presentes en cada caso.

A partir de este capítulo, se tratarán de comprobar las hipótesis establecidas sobre el tipo y extensión de las reacciones que se producen en la zona de transición del acuífero terciario detrítico de la cuenca de Madrid. Con este fin se cuantificarán las posibles alternativas y se tratará de encajar simultáneamente la información disponible: mineralógica, química, isotópica, etc. Esto permitirá descartar las posibilidades menos verosímiles y seleccionar aquellas vías de reacción más probables dentro del sistema hidrogeológico que se está describiendo.

En principio, se ha considerado que las partículas disueltas en agua proceden de un número reducido de fases reactivas. A grandes rasgos se puede decir que los sulfatos y cloruros en disolución provienen fundamentalmente de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y halita (NaCl). El carbono inorgánico disuelto procede de la disolución del CO_2 de la zona del suelo y de los carbonatos sólidos existentes en la matriz rocosa. Como se verá más adelante, las reacciones de oxidación de la materia orgánica atrapada entre los sedimentos tienen muy escasa importancia. Las reacciones entre silicatos, controlan el contenido de sílice y aluminio en agua, mientras que las concentraciones de cationes y el pH resultan de la superposición de todas estas reacciones.

A continuación, se describe detalladamente el proceso de modelización de reacciones que se ha realizado para el grupo de aguas relacionadas con silicatos con bajo contenido en carbonatos. Corresponden a las muestras representadas en los diagramas de las figuras 6-15 y 6-16, que agrupan las denominadas F01, F02, F03, F06 y F07 del perfil de Fuensalida y G10 y G11 de la sección Griñón-Batres.

Se han tomado como referencia adicional los resultados analíticos descritos en la tesis

doctoral de Molina (1989) que corresponden a la continuación del perfil Pinto-Griñón-Batres, en plenos materiales arcósicos. En concreto, las muestras 10 y 23 del primer perfil descrito por esta autora, localizadas en área de recarga, entre El Alamo y Casarrubios del Monte, se han tomado como términos iniciales representativos, en especial para relacionarlos con las descargas de Batres G10 y G11. En la tabla 7-1 se listan sus principales características hidrogeoquímicas.

	#10	#23
T: (°C)	18.5	17.4
Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	318	244
pH campo	6.90	7.05
Ca (mg/L)	32	22
Mg (mg/L)	5.8	4.1
Na (mg/L)	18	17
K (mg/L)	1	0.8
Cl (mg/L)	15	9
SO ₄ (mg/L)	6.2	4.1
HCO ₃ (mg/L)	130	110
NO ₃ (mg/L)	19	8.7
SiO ₂ (mg/L)	44	45
δ_{13} ‰ (PDB)	-15.0	15.1
Cota emboq. (m s.n.m.)	600	610
Profundidad (m)	205	98

TABLA 7-1. Principales características hidrogeoquímicas de las muestras número 10 y 23 de la tesis doctoral de Molina (1989).

En líneas generales, las muestras que se estudian se caracterizan por su baja mineralización. En recarga dominan las facies bicarbonatadas cálcico-sódicas que evolucionan a términos cada vez más sódicos. Aunque existen dudas sobre la relación real de estas muestras en la misma línea de flujo, por la disminución de cloruros que se aprecian en algunos casos (apartados 2.4 y 6.5), sí se puede considerar que existe un patrón de evolución común para todas ellas.

En el proceso de modelización de reacciones, y debido a la escasa mineralización que presentan estas muestras, resulta importante estimar lo más exactamente posible, la contribución del agua de infiltración al total de sólidos disueltos.

En el apartado 2.2 se ha comentado las dificultades que existen a la hora de calcular las características hidroquímicas que posee el agua de entrada al sistema. Las precipitaciones de lluvia incrementan su contenido iónico al disolver las pequeñas partículas que se encuentran suspendidas en la atmósfera. En este trabajo se ha estimado como representativo de un agua de entrada al sistema el referido en la tabla 2-3.

7.1. EL SISTEMA CARBONATADO

A pesar de la estrecha interrelación que existe entre todos los componentes de una solución acuosa, se puede intentar separar la contribución de las fases carbonatadas de las silicatadas. La evaluación se basa en el estudio de las diferentes especies carbonatadas en disolución y su relación con las fases reactivas.

En este grupo de aguas de escasa mineralización total, y por los datos de carbono-13, que más adelante se comentarán, una vez que el agua se ha infiltrado, parece que existen dos tipos de "origen" de carbono inorgánico disuelto: el CO_2 que se incorpora en la zona del suelo durante el tránsito del agua por la zona no saturada, y los carbonatos (calcita y dolomita) que de forma minoritaria aparecen en la mineralogía global de la formación.

Parece que las reacciones de oxidación de materia orgánica no son muy relevantes. El carbono procedente de este tipo de procesos provocaría en el agua un acusado descenso en los valores de ^{13}C , ésto es, un enriquecimiento en isótopos ligeros, fenómeno que no se aprecia. El hecho de que en muestras muy evolucionadas se detecte oxígeno disuelto y elevadas concentraciones de sulfatos, parece coincidir en la suposición de que en este acuífero no hay una evolución generalizada hacia condiciones francamente reductoras.

7.1.1. Estabilidad de las especies carbonatadas

En la tabla 7-2 se presentan los índices de saturación obtenidos con WATEQ4F respecto a fases carbonatadas. También se incluyen los valores correspondientes a sulfatos y cloruros, en los que se aprecia la subsaturación de estas aguas respecto a estas fases, como cabía esperar, por sus bajos contenidos iónicos en disolución.

Las muestras de la serie F (F01, F02, F03, F06 y F07) se encuentran subsaturadas en carbonatos, a pesar de que algunas de ellas presentan características muy evolucionadas. Esto refleja la escasa presencia de carbonatos en los sedimentos, prácticamente reducidos a los precipitados secundarios de la zona edáfica.

No obstante, la concentración de calcio en solución disminuye sustancialmente al aumentar el grado de evolución de las muestras de agua. Cabe preguntarse si a pesar de la subsaturación mencionada, puede existir precipitación de calcita en este medio. Fernández Uría (1984) indica la posibilidad de que se produzcan variaciones del índice de saturación de los carbonatos por efecto de la temperatura en profundidad. Sin embargo, en las muestras de los perfiles en estudio, se requerirían temperaturas superiores a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (lo que implica profundidades enormes para un gradiente geotérmico normal). Estas consideraciones hacen que la hipótesis de precipitación de calcita sea muy poco probable para el caso de las muestras del perfil F.

FASES	F01	F02	F03	F06	F07	G10	G11
YESO	-3.01	-2.60	-2.87	-2.80	-2.99	-3.45	-3.00
ANHIDRITA	-3.30	-2.94	-3.15	-3.09	-3.28	-3.72	-3.26
HALITA	-8.23	-7.61	-6.93	-6.99	-7.26	-7.64	-7.58
ARAGONITO	-1.30	-0.60	-0.77	-0.93	-0.89	0.09	-0.09
CALCITA	-1.10	-0.45	-0.62	-0.77	-0.75	0.23	0.05
DOLOMITA	-2.86	-1.49	-1.61	-1.22	-1.06	0.30	0.05
MAGNESITA	-2.05	-1.37	-1.34	-0.79	-0.67	-0.29	-0.36
ESTRONCIANITA	-2.70	-2.03	-2.28	-2.35	-2.69	-1.45	---

Tabla 7-2. Índices de saturación de sulfatos, cloruros y carbonatos para las muestras de agua en silicatos con bajo contenido en carbonatos.

El estado de equilibrio o incluso sobresaturación con las fases carbonatadas en los puntos de descarga del perfil G, muestras G10 y G11, no reflejan más que los altos pH's alcanzados, y que elevan drásticamente los índices de saturación calculados. (Si se calculan los I.S. con valores de pH inferiores en una unidad, estos indicarían condiciones de subsaturación). En este caso, aunque existe la posibilidad de precipitar calcita a partir de estas soluciones, los valores totales de carbono inorgánico disuelto y ^{13}C hacen pensar que el fenómeno no puede ser cuantitativamente de importancia.

En la figura 7-1 se ha representado el valor del índice de saturación respecto a la calcita de las muestras en estudio. En recarga, de F01 a F02, crece rápidamente el índice de saturación de la calcita, mientras que al aumentar el grado de evolución del agua como en F03, F06 y F07, disminuye, al reducirse drásticamente el nivel de calcio en solución. Para estos casos, no se puede considerar la precipitación de calcita como un proceso probable que pueda explicar la pérdida de calcio observada.

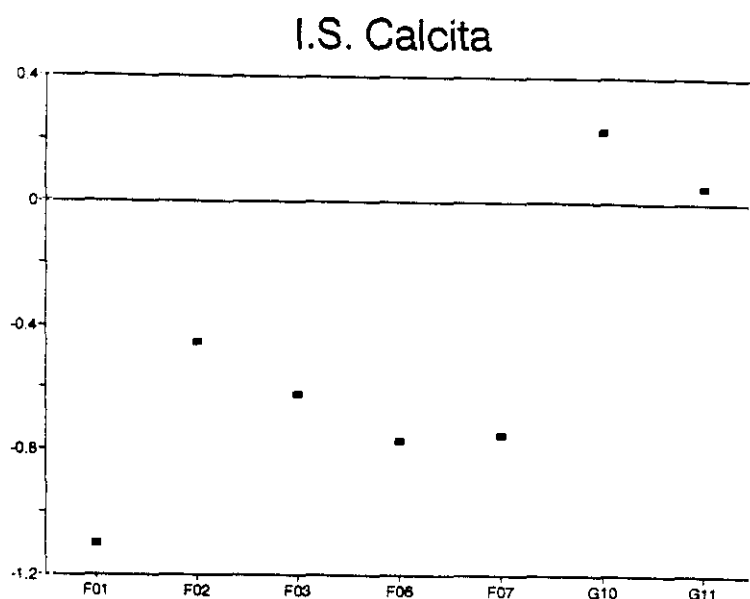


Figura 7-1. Indices de saturación respecto a la calcita para el grupo de aguas estudiadas.

7.1.2. Condiciones de sistema abierto o cerrado al CO_2

Garrels y Christ (1965) publicaron una interesante descripción de los sistemas carbonatados en equilibrio, y expusieron los conceptos básicos que regulan la evolución de un sistema agua-mineral. Si un proceso de disolución se produce en la zona no saturada, donde existe abundancia de CO_2 en los huecos que no están totalmente llenos de agua, se considera que el proceso se produce en condiciones de sistema abierto. El almacén es inagotable y repone de manera inmediata cualquier pérdida de CO_2 en la solución acuosa, equilibrando las presiones parciales.

Por el contrario, si el agua de recarga se infiltra hasta zona saturada sin un consumo apreciable de CO_2 , y cuando se encuentra con material soluble, ya no está en conexión con el almacén de CO_2 , la disolución se realizará en condiciones de sistema cerrado.

La definición de sistema cerrado o abierto al CO_2 es teórica; en los sistemas naturales las condiciones existentes se sitúan entre ambos modelos, con mayor o menor aproximación a uno de ellos. Algunos autores (Fernández Uría, 1984; Rubio, 1984) han reconocido en el acuífero terciario detrítico de Madrid, condiciones iniciales de sistema abierto que progresivamente avanzan a un sistema cerrado.

En las muestras de agua aquí en estudio también se reconoce un patrón evolutivo semejante. En captaciones situadas en recarga, como F01, las presiones de CO_2 son del orden de 10^{-2} bares (ver tablas 6-4 y 6-6), lo que indica una buena conexión con el almacén de CO_2 que representa la zona del suelo. En muestras más evolucionadas, los valores de P_{CO_2} se reducen progresivamente, lo que evidencia que no continúa el aporte, es decir, el sistema se ha cerrado al CO_2 .

En la figura 7-2 se representa la concentración de bicarbonatos frente al pH. Los primeros estadios de evolución (tramo lineal) se realizan en condiciones de sistema abierto, lo que se aprecia por el rápido aumento de bicarbonatos en solución. Al continuar la evolución, el consumo de CO_2 , que no se regenera en condiciones de sistema cerrado, se aprecia en el diagrama por un aumento del pH que no se relaciona con incremento en la concentración de bicarbonatos.

Esta misma secuencia se refleja en los valores isotópicos de ^{13}C . En las muestras situadas en recarga, los valores de ^{13}C en agua son muy ligeros, ya que el carbono inorgánico procede fundamentalmente del CO_2 de origen orgánico. En condiciones más evolucionadas, el lento aumento de carbono en disolución procede de los carbonatos sólidos, isotópicamente más pesados, lo que se refleja en valores de ^{13}C cada vez menos negativos en estas muestras (valores cercanos a -13 ‰ PDB). En la figura 7-3 se representa este efecto. Se aprecia una única tendencia; se puede pensar en unos valores de $^{13}\text{C}_{\text{carbonatos sólidos}}$ semejantes en el sector de acuífero en estudio.

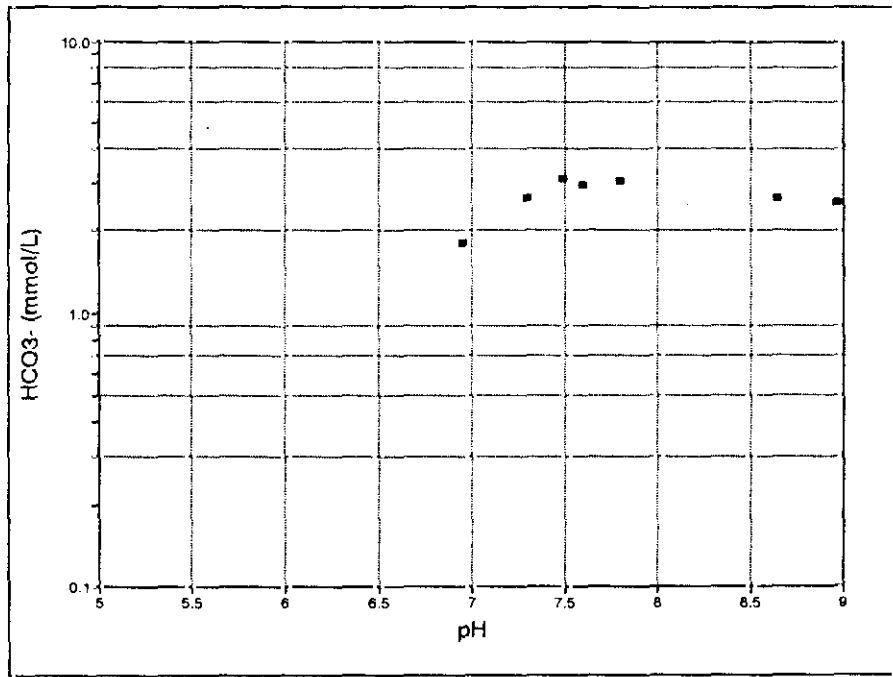


Figura 7-2. Representación bicarbonatos frente a pH

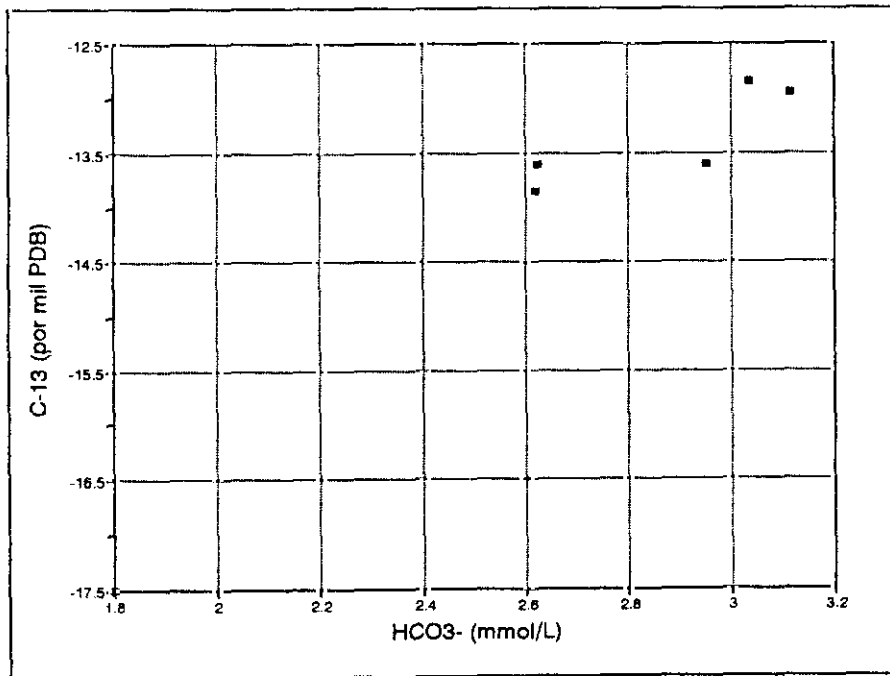


Figura 7-3. Representación ¹³C frente a bicarbonatos.

7.1.3. Datos de ^{13}C

La información proporcionada por la composición isotópica de los carbonatos en solución es de gran utilidad para conocer qué proporción procede del CO_2 del suelo y de los carbonatos sólidos, calcita y dolomita.

Aunque el cálculo no es exacto, en buena medida porque requiere estimar parte de la información, puede orientar mucho el proceso de modelización posterior, y es un instrumento de gran utilidad para descartar soluciones improbables.

En primer lugar se requiere conocer la composición isotópica de las fases origen del carbono inorgánico en agua. En este caso, del procedente del agua de infiltración, del CO_2 edáfico, y de los carbonatos sólidos existentes en los sedimentos.

El agua de infiltración considerada (ver tabla 2-3), si está en equilibrio con la atmósfera puede estimarse que posee un valor de ^{13}C alrededor de -7‰ PDB (ver apartado 6.7).

En cuanto al valor que puede asignarse al CO_2 edáfico depende del tipo de vegetación existente en el área (ver apartado 2.6), en concreto de cómo realizan sus funciones metabólicas fotosintéticas. Las denominadas plantas C_3 discriminan al ^{13}C en mayor medida que lo hacen las plantas C_4 . Así son valores típicos de plantas C_3 , $\delta^{13}\text{C}$ entre -27 y -25‰ PDB , mientras que para las C_4 puede ser mucho más pesados, entre -15 y -11‰ PDB . Existen también especies, tipo Crassulacean, que realizan un metabolismo ácido CAM, que puede utilizar tanto la vía C_3 como C_4 (Alberts et al., 1989).

En el área de estudio, y según las especies identificadas (ver apartado 2.6.) parece que existe un predominio claro de vegetación tipo C_3 . Se puede entonces asignar un valor de ^{13}C para el CO_2 entre -20 y -25‰ PDB . Hernández Hinojo y López Vera (1987) asignan un valor bibliográfico mucho más pesado, -17‰ PDB para el ^{13}C del CO_2 del suelo que, a la vista de lo anterior parece bastante improbable en la presente área de estudio.

Estos valores también son coherentes con la presencia de aguas muy ligeras en muchas muestras de recarga localizadas en la zona. Considerando el importante fraccionamiento isotópico que se produce entre la fase gas y la acuosa, se obtienen valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -17.5 ‰ PDB en F01. También es el caso de algunas muestras referenciadas por Molina (1989) con los nº 5 (-17 ‰), 6 (-16.4 ‰), 18 (-17.1 ‰) o 20 (-17.5 ‰).

Por otra parte, se necesita valorar el aporte isotópico de los carbonatos existentes en los sedimentos. Como se ha comentado en 6.7, Wright y Alonso Zarza (1992) y Bellanca et al. (1992) describen la existencia de un gradiente en los valores isotópicos de los carbonatos de la Cuenca de Madrid. Existe una gradación desde las calcretas relacionadas con materiales arcósicos, que poseen valores muy ligeros (-10 ‰ PDB) hasta los carbonatos relacionados con las facies de transición y lacustres someras (-5 a -2 ‰), con porcentajes más importantes de dolocretas. Aunque no está claro el origen de este hecho, parece relacionarse con la paleovegetación presente durante el momento de la sedimentación. Además los carbonatos no asociados con fenómenos de pedogénesis pueden tener composiciones isotópicas más pesadas.

Si se admite la existencia de sistema cerrado en muestras con alto grado de evolución, también puede calcularse el $\delta^{13}\text{C}$ de los carbonatos sólidos, analizando su contribución en el agua. En este caso hay que considerar que todo el aumento de carbono inorgánico en el agua procede de la disolución de carbonatos sólidos. Los cálculos realizados, reunidos en la tabla 7-3, indican valores de $\delta^{13}\text{C}$ en carbonatos con una media alrededor de -3 ‰ PDB.

Es interesante señalar que estos valores suponen un contraste con los obtenidos por Molina (1989) en la zona de arcosas más próximas al Sistema Central. Para este caso, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en agua son mucho más ligeros aunque incrementen mucho su CID, lo que implica valores también más ligeros en los carbonatos sólidos de los sedimentos. Estos resultados son coherentes con las observaciones petrológicas realizadas (Bellanca et. al., 1992; Wright y Alonso Zarza, 1992; Calvo et. al., 1994; etc).

Camino considerado	$\delta^{13}\text{C}$ en carbonatos
De F02 a F06	-8.2
De F02 a F07	-1.4
De F03 a F06	-4.2
De F01 a F03	-3.2
De F01 a F06	-3.4
De F01 a F07	-0.7

Tabla 7-3. Cálculo de $\delta^{13}\text{C}$ para los carbonatos sólidos considerando que son la única fuente de carbono inorgánico en solución.

Como ya se comenta en 6.7, durante la disolución de CO_2 o de carbonatos sólidos en agua, así como en las transformaciones entre las especies carbonatadas en disolución se produce fraccionamiento isotópico. En este estudio se aplican las ecuaciones de destilación Rayleigh expuestas en Wigley et al. (1978).

Así mismo, ha sido necesario manejar los factores de fraccionamiento para cada transformación en el sistema carbonatado. Se han manejado los calculados por Mook (1980), así como los determinados por Deines et al. (1974). Prácticamente, las diferencias entre los factores dados por estos dos autores son mínimas.

Los primeros cálculos realizados con ayuda del NETPATH (Plummer et. al., 1991) se han dirigido a estimar la contribución del CO_2 edáfico y de los carbonatos sólidos para cada una de las muestras en estudio. Se ha considerado un único término de entrada, el agua de infiltración de la tabla 2-3. Los resultados se exponen en la tabla 7-4. Entre ellos también se incluyen como referencia los realizados para las muestras n^{os} 10 y 23 de la tesis doctoral de Molina (1989).

RESULTADOS DE LOS CALCULOS ISOTOPICOS CON C-13
CONTRIBUCION DE CO₂ Y CARBONATOS EN LA COMPOSICION DE LAS MUESTRAS EN ESTUDIO

VALORES DE DELTA C-13 (por mil PDB)

MUESTRAS DE AGUA

RECARGA.	-7	G10	(-13.85)	(supuesto)
F01	-17.5	G11	-13.85	
F02	-13.6	#10*	-15	
F03	-13.6	#23*	-15.1	
F06	-12.95			
F07	-12.85			

PRIMERA HIPOTESIS

FASES REACTIVAS

CO ₂	-25
Carbonatos	-3

	R a F01	R a F02	R a F03	R a F06	R a F07	R a G10	R a G11	R a #10*	R a #23*
CO ₂	1.32	1.24	1.32	1.33	1.22	1.16	1.05	1.32	1.05
Carbonatos	0.005	0.75	0.84	1.05	0.96	0.6	0.6	0.47	0.24

SEGUNDA HIPOTESIS

FASES REACTIVAS

CO ₂	-20
Carbonatos	-3

	R a F01	R a F02	R a F03	R a F06	R a F07	R a G10	R a G11	R a #10*	R a #23*
CO ₂	1.71	1.6	1.71	1.73	1.59	1.5	1.35	1.71	1.37
Carbonatos	-0.38	0.39	0.45	0.66	0.59	0.26	0.18	0.09	-0.07

TERCERA HIPOTESIS

FASES REACTIVAS

CO ₂	-25
Carbonatos	-10

	R a F01	R a F02	R a F03	R a F06	R a F07	R a G10	R a G11	R a #10*	R a #23*
CO ₂	1.32	0.89	0.93	0.84	0.78	0.88	0.82	1.1	0.94
Carbonatos	0.007	1.1	1.23	1.55	1.4	0.89	0.71	0.7	0.35

* DATOS DE MOLINA (1989)

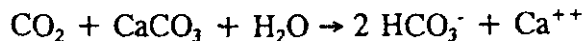
(R = término de recarga/infiltración)

Tabla 7.4. Cálculo de la contribución global del CO₂ edáfico y los carbonatos sólidos de los sedimentos al Carbono Inorgánico Disuelto en las muestras en estudio realizado mediante el programa NETPATH.

Hay que destacar la sensibilidad de los cálculos respecto a los valores de $\delta^{13}\text{C}$ seleccionados para el CO_2 del suelo y los carbonatos de los sedimentos. En la primera hipótesis calculada, se han tomado los valores más probables según la información disponible previamente: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \approx -25 \text{ ‰}$, considerando una vegetación mayoritaria de plantas C_3 , y $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb. sólidos}} \approx -3 \text{ ‰}$, teniendo en cuenta los resultados de la tabla 7-2.

Para esta primera premisa toda la serie F, la contribución del CO_2 del suelo al CID en las muestras se encuentra aproximadamente en 1.2 a 1.3 mmol/L, mientras que los carbonatos varían entre prácticamente 0 (en F01) a 1 mmol/L (F06, F07). En la serie G, el aporte de CO_2 edáfico, es quizá algo inferior, se sitúa entre 1 y 1.3 mmol/L, al igual que el de los carbonatos, que en los términos más evolucionados no supera los 0.6 mmol/L.

Hay que hacer notar que las muestras de mayor grado de evolución en la serie F, siempre mantienen un aporte de carbonatos inferior al de CO_2 . Si todo el CO_2 de entrada se consumiese en disolver carbonatos,



el resultado sería que los bicarbonatos en disolución procederían al 50% de ambas fuentes. Sin embargo, si se piensa que parte del CO_2 se gasta en el ataque a los silicatos, este porcentaje siempre será algo superior para el CO_2 . Según esta consideración la serie G, la proporción determinada para los carbonatos sólidos resulta excesivamente baja, lo que hace pensar que quizás los valores de ^{13}C de los carbonatos en esta zona sean algo más ligeros que en la serie F.

La segunda hipótesis de cálculo varía el valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ a -20 ‰ , teniendo en cuenta una posible influencia de plantas de tipo C_4 , y mantiene el mismo valor de ^{13}C para los carbonatos sólidos (-3 ‰). El cálculo en la muestra F01 no tiene más alternativa que considerar una importante precipitación de carbonatos, lo que no es probable, ya que esta muestra está muy subsaturada respecto a estas fases. Esta hipótesis, por tanto, parece menos verosímil.

También se ha considerado una tercera posibilidad, con un valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb. sólidos}}$ mucho más ligero, de -10 ‰ , que puede ser más representativo de los materiales de la serie

G (entre Batres y El Alamo). Para esta serie esto supone una contribución de entre 0.8 y 1.1 mmol/L de CO₂ del suelo, y entre 0.3 y 0.9 mmol/L de carbonatos disueltos. En las muestras más evolucionadas, G10 y G11, los coeficientes para la contribución del CO₂ sería muy semejante al de los carbonatos. Se puede pensar que en esta serie el mejor valor de ajuste para $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb. sólidos}}$ es un poco más pesado que -10‰ PDB, aproximadamente -8‰ PDB.

Todas estas observaciones servirán de referencia para los cálculos en el apartado 7.3.

7.2. EL SISTEMA SILICATADO

El estudio de las relaciones entre muestras de agua y minerales silicatados es muy complejo, ya que requiere evaluar la solubilidad de fases sólidas de complicadas estructuras, cuyo comportamiento termodinámico no se conoce con exactitud. Además, en condiciones de bajas presiones y temperaturas, como las existentes en este acuífero, los efectos cinéticos llegan a ser decisivos para la evolución de un sistema acuoso en contacto con un mineral.

Las reacciones de meteorización se caracterizan globalmente por un descenso en la energía libre. Lamentablemente, la información sobre energías libres de formación para algunos aluminosilicatos es poco precisa, en especial los que forman soluciones sólidas.

Además de ésto existen otros factores que ocasionan imprecisiones en los cálculos (Stumm y Morgan, 1981): a) no se conoce la composición exacta de las fases sólidas, b) en muchos casos, no puede hablarse de sólidos "puros", sino de verdaderas soluciones sólidas, c) gran cantidad de aluminosilicatos son metaestables (esmectitas, illitas), d) la energía libre y la solubilidad de un mineral varía con su cristalinidad y e) a bajas temperaturas y presiones pueden existir impedimentos cinéticos importantes.

Por todos estos factores, es difícil establecer una secuencia de meteorización termodinámicamente válida en cualquier circunstancia. De ahí que se aplican diferentes técnicas y planteamientos para aproximarse al tipo de transformaciones que pueden estarse produciendo.

La movilidad individual de un elemento puede utilizarse como un índice de la redistribución final durante la alteración de una roca. El calcio y el sodio son posiblemente los elementos más móviles, mientras que el aluminio y el hierro pertenecen al grupo de los menos móviles. El magnesio, manganeso y sílice muestran una movilidad intermedia. Estas consideraciones pueden ayudar a resolver algunas cuestiones de interés posteriormente.

7.2.1. Fases minerales silicatadas

En el apartado 5.2. se ha realizado una descripción de los materiales sólidos que conforman la litología en los perfiles en estudio. Como se ha comentado, se realizó un muestreo adicional de fases minerales en superficie, cuyos resultados se muestran en las tablas 5-1 a 5-3.

Los difractogramas de rayos-X realizados indican que no hay fases únicas en la fracción menor de 2 micras, sino que se trata de mezclas complicadas de tipos esmectíticos e illíticos, con escasos porcentajes de caolinita. Como primera aproximación en el proceso de modelización se postula la existencia de una única arcilla 2:1 "multimineral", de estequiometría compleja.

A partir de los análisis mineralógicos disponibles se aprecia una gradación en el tipo de arcilla considerado. En los materiales más arcósicos las arcillas son predominantemente alumínicas (tipos dioctaédricos), mientras que hacia el centro de cuenca (facies de transición), se aprecia un incremento en el contenido de magnesio, tipos trioctaédricos, (apartado 2.1.2).

No se dispone de información del tipo de arcillas existentes en profundidad, por lo que el proceso de modelización considerará las fases reales reconocidas en superficie (cortes hasta unos 25 m de profundidad).

7.2.2. Diagramas de estabilidad

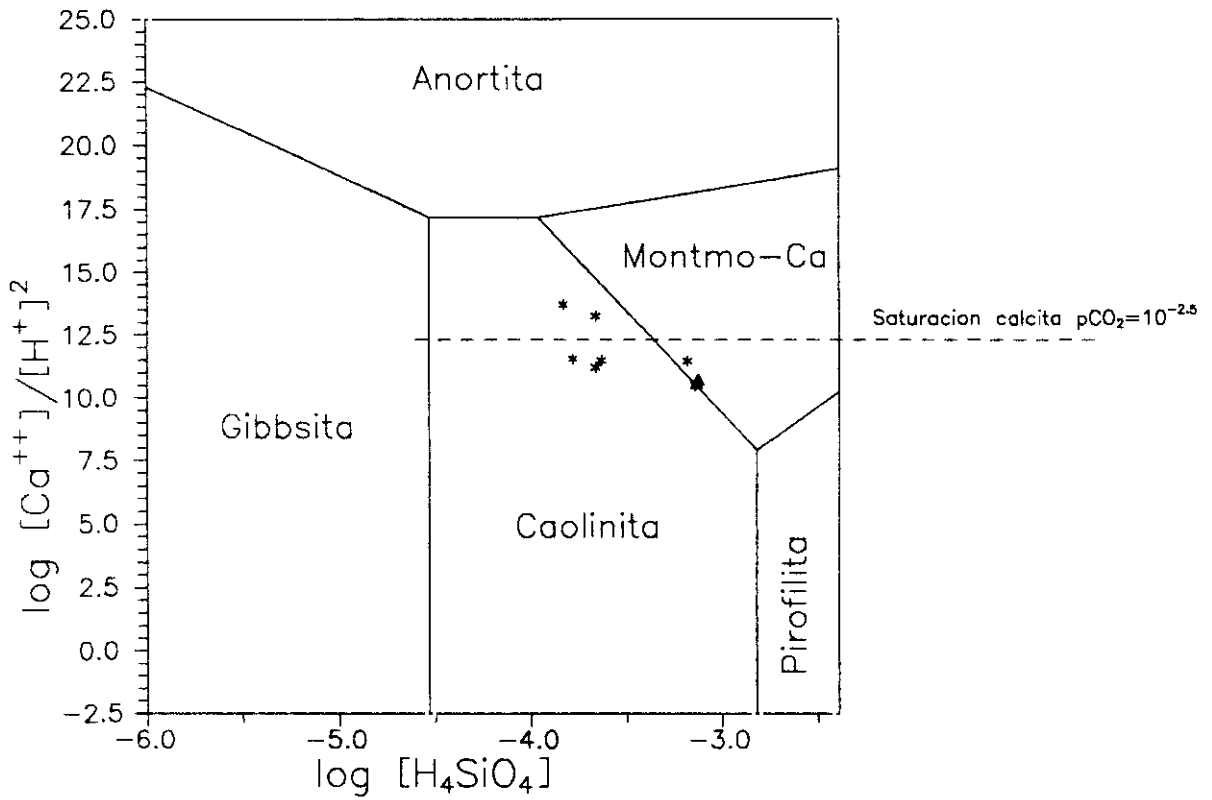
Los diagramas de estabilidad o de actividad iónica son una representación gráfica de las relaciones que se establecen en el equilibrio entre las soluciones acuosas y las diferentes fases minerales. Las líneas que limitan los campos de estabilidad de cada fase se calculan asumiendo la coexistencia termodinámica de las dos fases sólidas específicas en cada reacción.

La construcción de este tipo de diagramas requiere plantear las ecuaciones de equilibrio, así como conocer las constantes termodinámicas de las reacciones (Droubi et al., 1976, Fritz y Tardy, 1973, etc.). Los diagramas de composición pueden convertirse en diagramas de actividad iónica mediante el procedimiento geométrico descrito por Korzhinski (1959). Estos procedimientos no especifican valores absolutos, por lo que necesitan completarse con información termodinámica (a partir de energías libres de formación). Esta aproximación se ha utilizado ampliamente, en especial para problemas de fases de soluciones sólidas (Garrels, 1984).

De forma estricta, un diagrama de estabilidad debería tener tantos ejes como variables; uno para cada elemento constituyente del sistema, otro que expresase la dependencia con la temperatura, etc. En la práctica esto no tiene sentido, por lo que se suele trabajar con diagramas bidimensionales, en los que se asume una cierta presión y temperatura fijas, concentraciones de aluminio constantes, y un único catión de cambio.

A pesar de los errores que estas consideraciones puede representar, los diagramas de estabilidad química permiten visualizar relaciones químicas de interés. En este trabajo, se han utilizado, con el fin de facilitar la interpretación cualitativa sobre las posibles vías de reacción en el medio acuífero.

En la figura 7-4 se han representado los dominios de estabilidad mineral para el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ según Droubi et al. (1976).



▲ Posición de las muestras 10 y 23 de Molina (1989)

Figura 7-4. Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.

En este diagrama se aprecia claramente cómo estas aguas tienen serios impedimentos para alcanzar el equilibrio con la plagioclasa cálcica. Existe una barrera, incluso inferior a la que representa la saturación en calcita, que no llega a atravesarse. Las muestras de agua se mantienen entonces en niveles de subsaturación en anortita.

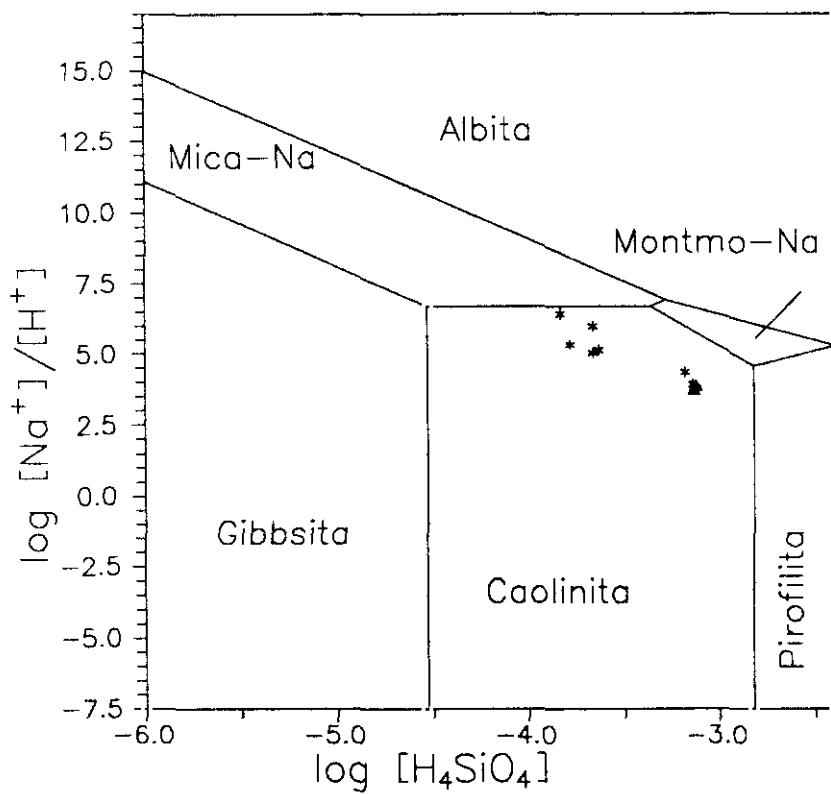
La posición de las muestras en el diagrama en la serie F no sobrepasa la saturación de calcita para una concentración inicial de CO_2 de $10^{-2.5}$ bares, y en las muestras de la serie G es inferior a la correspondiente a $10^{-3.5}$ bares.

Mientras las muestras de recarga se localizan en el dominio de la montmorillonita cálcica, la limitación de crecer en el eje y, y el descenso de SiO_2 en el medio acuoso, hacen que las muestras de descarga se desplacen hacia el campo de estabilidad de la caolinita. Las muestras se representan alineadas, como si en el diagrama "faltasen" los límites de un campo de estabilidad de algún término esmectítico illítico mixto.

En la figura 7-5 se representa el diagrama de estabilidad mineral para el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ según Droubi et al. (1976). En este caso, las muestras se sitúan en el campo de predominio de la caolinita, si bien cerca de la línea de equilibrio con la montmorillonita sódica.

Es importante señalar que las vías de disolución típicas para plagioclasa tienden a alcanzar el campo de la montmorillonita, para posteriormente cruzarlo y seguir hacia el equilibrio con la albita. En este caso, sin embargo, el itinerario químico es diferente. Desde recarga, las muestras evolucionan claramente hacia el campo de estabilidad de la mica sódica (de estequiometría $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}$), llegando incluso a alcanzar el equilibrio (G10 y G11).

.... No se aprecia tendencia alguna en llegar al equilibrio con la albita. Las muestras se mantienen siempre subsaturadas en este mineral. Parece incluso que señalan una única pendiente, como si en este diagrama también "faltase" una fase existente en el medio, posiblemente un término mixto esmectítico tipo solución sólida.



▲ Posición de las muestras 10 y 23 de Molina (1989)

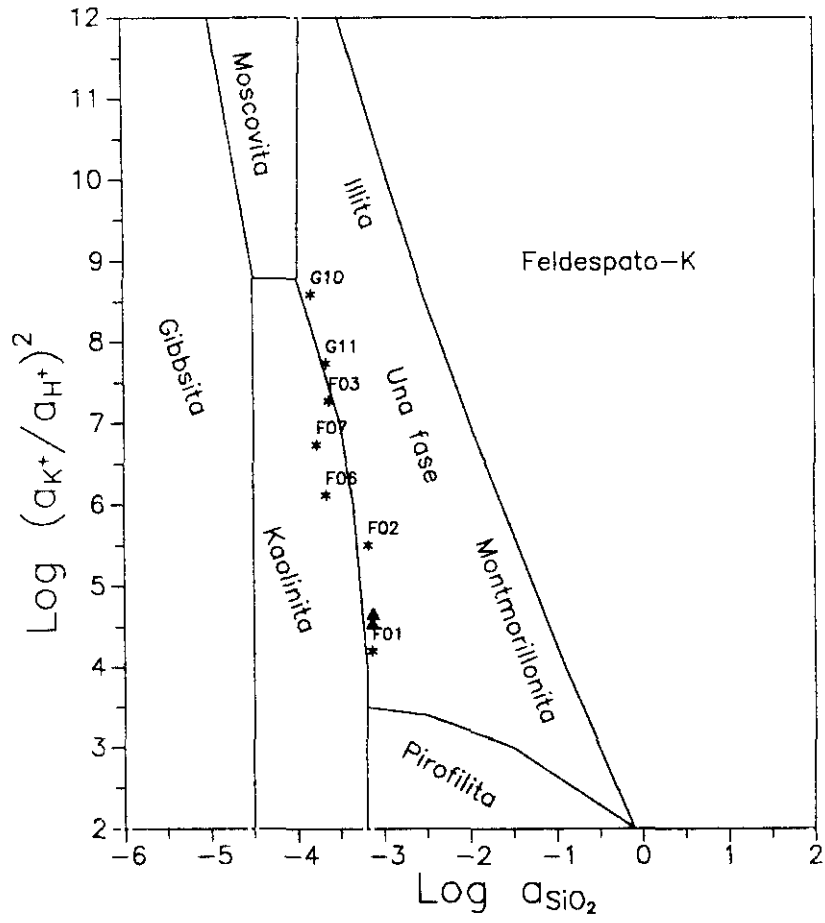
Figura 7-5. Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.

El diagrama de actividad iónica del sistema $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ según Garrels (1984) se ha representado en la figura 7-6. El comportamiento es semejante al descrito para las fases sódicas. Las muestras no presentan ninguna tendencia a equilibrarse con el feldespato potásico, sino que siguen una línea evolutiva diferente, hacia el campo de estabilidad de las micas moscovíticas. La evolución que muestran encaja con un modelo de solución sólida illita-montmorillonita en equilibrio con caolinita (Garrels, 1984), lo que apoya la hipótesis de considerar un único sistema arcilloso "multimineral", interestratificado a nivel inferior a la micra.

Como señala Garrels (1984) este rasgo no es frecuente en los medios naturales. Como se verá en el capítulo 8, ni siquiera es común para todas las muestras de la cuenca, ya que en las áreas más influidas por las facies de transición, las aguas evolucionan en equilibrio con montmorillonita e illita, como si se tratasen de dos fases independientes, hacia el campo de estabilidad del feldespato potásico.

Volviendo al diagrama, las aguas en su evolución se desplazan por la línea de coexistencia entre caolinitas y esmectitas. El hecho de que exista una solución sólida continua entre illitas y diferentes términos esmectíticos (Beid-Mont-Sap) hace que se forme una verdadera barrera termodinámica que impide a estas aguas equilibrarse con los feldespatos, y desplaza la evolución hacia el equilibrio con las micas.

Los dos diagramas comentados con anterioridad adquieren ahora mayor significado, ya que están afectados por el mismo fenómeno. La interestratificación de los términos arcillosos frena la evolución de las aguas hacia el equilibrio con los feldespatos, desviándolos hacia las micas. El desplazamiento de las aguas por el límite caolinita-arcilla indica la existencia de transformaciones estructurales, posiblemente reajustes de las posiciones tetra y octaédricas. Este fenómeno es tan peculiar que podría servir como rasgo distintivo para confirmar o descartar si diferentes puntos de agua se encuentran o no relacionados.



\blacktriangle Posición de las muestras 10 y 23 de Molina (1989)

Figura 7-6. Diagrama de estabilidad mineral del sistema $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$.

Por último, en la figura 7-7 se representa la posición de las muestras en estudio en un diagrama que según Jones y Galán (1988) representa las relaciones de estabilidad para silicatos magnésicos con respecto a las actividades de los solutos.

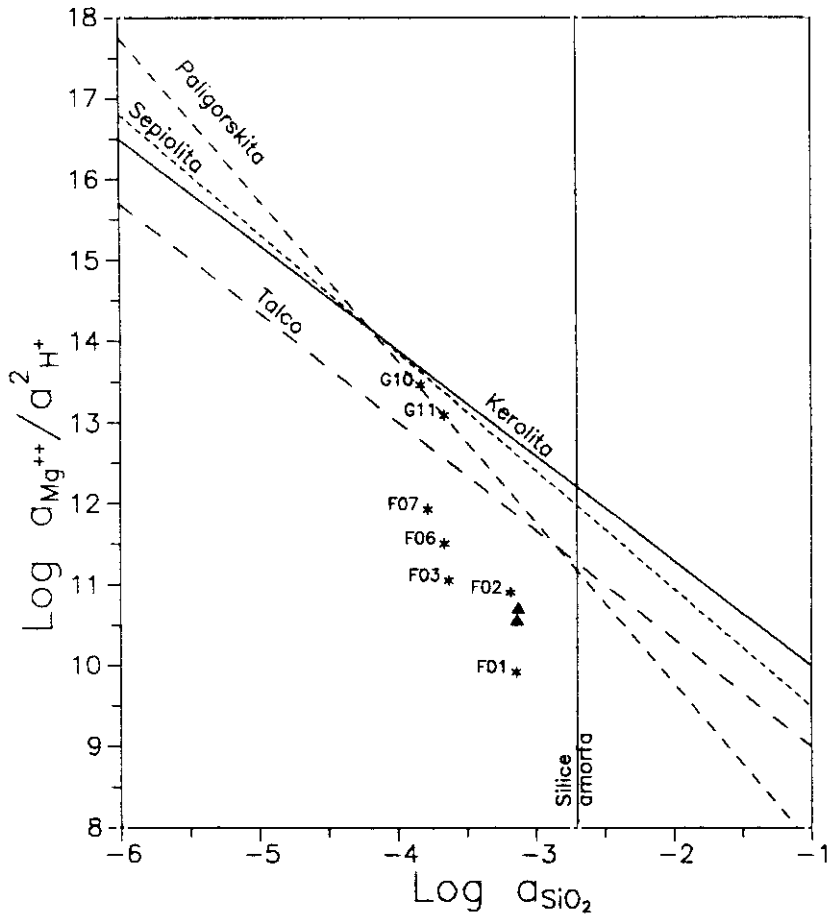
Las muestras de la serie F se localizan en el área en el que no se ha llegado a la saturación respecto de las fases representadas. En cambio, las muestras G10 y G11 se sitúan en la línea de equilibrio con la paligorskita, por lo que puede que esta fase esté presente en los sedimentos, y con suficiente tiempo de permanencia en el acuífero, el agua subterránea pueda equilibrarse con ella.

7.2.3. Índices de saturación respecto a fases aluminosilicatadas

El cálculo de índices de saturación respecto a fases aluminosilicatadas se enfrenta en los sistemas naturales reales con el hecho de los programas standard (WATEQ4F, MINTEQ, etc.) no tienen en sus bases de datos termodinámicos especies de estequiometría variable y compleja.

No obstante, a título indicativo se han realizado este tipo de cálculos en las muestras en estudio respecto a algunos silicatos probables en la litología, con el programa WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991). El primer obstáculo con el que se enfrentan, ha sido la falta de información sobre las concentraciones de aluminio en disolución en las muestras disponibles. En general, se supone que este elemento se encuentra en niveles muy bajos, y se mantiene prácticamente constante, pero se necesita una definición más precisa de este nivel para aplicar estos modelos.

Examinando las concentraciones de aluminio en aguas de ríos, Jones et al. (1974) determinaron que las concentraciones de aluminio disuelto tendrían que ser menores que 0.5 $\mu\text{g/L}$ para aguas en equilibrio con caolinita o montmorillonita. Es decir niveles entre 10^3 y 10^{-4} mg/L .



▲ Posición de las muestras 10 y 23 de Molina (1989)

Figura 7-7. Diagrama de estabilidad para algunos silicatos magnésicos.

Robertson (1991) encontró una concentración media de aluminio disuelto en aguas subterráneas, en contacto con materiales detríticos arcillosos, de $10 \mu\text{g/L}$, pero considera que existe una sobreestimación, debido a problemas en el procedimiento de preservación de muestras hasta el análisis en laboratorio. Por tanto, el nivel 10^{-2} mg/L se puede considerar un límite superior de las concentraciones de aluminio previsibles.

Una posibilidad de estimar la cantidad de aluminio presente en solución es determinar cuándo se obtiene el equilibrio con la caolinita, ya que según los diagramas de estabilidad, esta condición parece cumplirse en las muestras de agua estudiadas.

En la tabla 7-5 se recogen los índices de saturación calculados con WATEQ4F para diferentes silicatos y niveles de aluminio en disolución. Como se aprecia, la correcta estimación de los niveles de aluminio disuelto es clave en estos cálculos.

Para el caso de la serie F, las muestras en recarga F01 y F02 alcanzan su equilibrio con la caolinita con concentraciones de aluminio del orden de 10^{-4} mg/L . Para F03, F06 y F07, el nivel es mayor, de 10^{-3} mg/L o algo superior. En G11, se consigue saturación en caolinita con unos 10^{-2} mg/L de aluminio, mientras que G10 necesitaría aún mayor concentración.

En todas las muestras en estudio se observan condiciones de subsaturación, es decir, tendencia a la disolución, de minerales primarios: Feldespato potásico (Adularia), Albita, Anortita, Mica potásica, para todos los rangos de aluminio considerados.

Para las concentraciones de aluminio en solución estimadas con la condición de equilibrio con caolinita, es importante destacar que los términos puros de montmorillonita e illita se encuentran subsaturados, y con tendencia a disolverse, no a precipitarse. Se advierte que las aguas muy evolucionadas llegan a equilibrarse y sobresaturarse en fases micáceas, como la clorita (G10 y G11) o la mica potásica (F07).

RESULTADOS WATEQF
INDICES DE SATURACION

AGUAS EN MATERIALES SILICATADOS CON BAJOS CONTENIDOS EN CARBONATOS

FASES	[Al] mg/L	F01	F02	F03	F06	F07	G10	G11
CUARZO		0.96	0.99	0.46	0.45	0.32	0.23	0.41
SILICE VIDRIO		-0.56	-0.04	-0.55	-0.57	-0.69	-0.77	-0.6
SILICE GEL		-0.35	-0.32	-0.85	-0.87	-0.99	-1.08	-0.91
SEPIOLITA		-5.91	-4.34	-5.06	-4.32	-3.77	-0.71	-0.89
ADULARIA	10E-2	0.01	0.74	-0.31	-0.81	-1.19	-1.74	-1.35
(Fato.-K)	10E-3	-0.99	-0.26	-1.31	-1.81	-2.19	-2.74	-2.35
	10E-4	-1.99	-1.26	-2.31	-2.81	-3.19	-3.74	-3.35
ALBITA	10E-2	-0.83	-0.36	-1.45	-1.49	-1.86	-2.22	-1.74
	10E-3	-1.83	-1.36	-2.45	-2.49	-2.86	-3.22	-2.74
	10E-4	-2.83	-2.36	-3.45	-3.49	-3.86	-4.22	-3.74
ANORTITA	10E-2	-3.64	-2.85	-4.36	-4.47	-4.96	-5.31	-4.79
	10E-3	-5.64	-4.85	-6.36	-6.47	-6.96	-7.31	-6.79
	10E-4	-7.64	-6.85	-8.36	-8.47	-8.96	-9.31	-8.79
K-MICA	10E-2	1.66	2.49	0.59	0.36	-0.64	-3.68	-2.7
	10E-3	-1.34	-0.51	-2.4	-2.63	-3.64	-6.69	-5.7
	10E-4	-4.02	-3.53	-5.3	-5.94	-6.64	-9.7	-8.7
CLORITA	10E-2	-9.5	-5.56	-5.89	-3.69	-2.38	3.12	2.49
	10E-3	-11.5	-7.56	-7.89	-5.69	-4.38	1.11	0.5
	10E-4	-13.5	-9.56	-9.89	-7.69	-6.38	-0.88	-1.5
ILLITA	10E-2	2.34	3.11	0.97	0.97	0.11	-2.08	-1.13
	10E-3	0.044	0.81	-1.33	-1.33	-2.19	-4.38	-3.43
	10E-4	-2.25	-1.47	-3.63	-3.63	-4.49	-6.7	-5.7
CAOLINITA	10E-2	3.95	4.11	2.21	2.45	1.56	-1.11	-0.16
	10E-3	1.95	2.11	0.21	0.45	-0.43	-3.11	-2.16
	10E-4	-0.05	0.11	-1.79	-1.96	-2.43	-5.11	-4.16
MONT-CA	10E-2	4.13	4.45	1.6	1.81	0.67	-2.16	-0.9
	10E-3	1.8	2.11	-0.72	-0.52	-1.66	-4.49	-3.23
	10E-4	-0.53	-0.25	-3.05	-2.85	-3.99	-6.8	-5.5

Tabla 7-5. Indices de saturación para fases aluminosilicatadas para diferentes niveles de aluminio en solución.

Las concentraciones de sílice en solución se encuentran en el intervalo en que el cuarzo está sobresaturado, pero las formas no cristalinas (vidrio, gel) todavía pueden continuar disolviéndose en agua. Como es frecuente en las aguas subterráneas naturales, el contenido de sílice en solución está regulado por los equilibrios entre los aluminosilicatos, y no por estas fases.

En este punto se hace imprescindible recurrir a información termodinámica más ajustada a las fases reales del sistema en estudio. Se dispone de información sobre $\log K_{eq}$ para algunas fases probables en el medio. Han sido calculadas por Bertrand Fritz (Comunicación personal), Centre National de la Recherche Scientifique. Centre de Geochimie de la Surface. Strasbourg. Francia- utilizando su modelo termodinámico CISSFIT (Clay Ideal Solid Solution Model) que permite tener en cuenta el intercambio Na-K-Ca-Mg y puede considerar miembros finales de tipo celadonita, con carga octaédrica de 5 en vez de 6.

Las fases consideradas son términos esmectíticos puros (ver apartado 5.2), Sm-1, Sm-2, Sm-4 y Sm-5 fueron obtenidos por Leguey et al. (1984) mediante análisis con microscopio electrónico, y el último, Sm-3, procede de un análisis de García Romero (1988, p.244). Se procedió a ajustar las fórmulas para lograr balance de cargas y posteriormente se determinaron las constantes de equilibrio correspondientes a las reacciones de disolución que se consideran en la tabla 7-6, donde también se incluyen los resultados obtenidos.

Con estos datos, se procedió al cálculo de índices de saturación en las muestras en estudio, mediante la opción "LOOK MIN" del programa PHREEQE (Parkhurst et al., 1980) que permite la incorporación de nueva información a la base de datos termodinámica estándar. En la tabla 7-7 se muestran los resultados obtenidos en el proceso.

En las muestras de la serie F, si se consideran los niveles de aluminio en solución estimados anteriormente, las fases tipo Sm-1 y Sm-2 se encuentran sobresaturadas y con tendencia a formarse. Ambas esmectitas son fundamentalmente dioctaédricas (serie montmorillonita-beidellita), aunque con sustituciones parciales de magnesio en posiciones octaédricas (serie saponítica). Las fases más marcadamente trioctaédricas, Sm-3 y Sm-4, se

encuentran subsaturadas, con tendencia a la disolución, aunque se puede apreciar que al aumentar el grado de evolución de las muestras, los índices calculados son cada vez menos negativos. En las muestras G10 y G11, se llega incluso a la desestabilización de la fase más dioctaédrica, Sm-1, que tiende a disolverse, para pasar a un dominio de la precipitación de fases trioctaédricas.

Lo que todos estos resultados apuntan es a un modelo de reacción en el que el agua se pone en contacto con materiales detríticos con un alto porcentaje en arcillas, tratando de equilibrarse con ellas, e inducir un proceso interno de reestructuración de los materiales. Así niveles crecientes de magnesio en solución podrían ocasionar su progresiva incorporación en posiciones octaédricas.

Estos resultados son de especial interés para el proceso de cuantificación que se realiza en el próximo apartado.

7.3. MODELIZACION DE REACCIONES

En los apartados anteriores se han realizado ya numerosas observaciones cualitativas sobre las reacciones que se producen en el acuífero. Llegado este punto, es necesario avanzar con una aproximación cuantitativa, con objeto de comprobar qué tipo de consideraciones son válidas numéricamente.

Por una parte, y a partir de los valores de ^{13}C se han cuantificado ya las contribuciones del CO_2 de la zona no saturada, y los carbonatos sólidos (calcita o dolomita), de la matriz rocosa, al Carbono Inorgánico Disuelto (CID) de las muestras (tabla 7-3).

Por otra, el estudio de diagramas de estabilidad y los valores de Índices de Saturación de las muestras con respecto a diferentes aluminosilicatos han permitido seleccionar aquellas reacciones entre silicatos que pueden ser más probables en el medio en estudio.

SM-1	$\text{Si}_{3.79} \text{Al}_{1.53} \text{Mg}_{0.22} \text{Fe}_{0.33} \text{K}_{0.43} \text{Na}_{0.28} \text{Ca}_{0.055} \text{O}_{10} (\text{OH})_2 + 3.16 \text{H}_2\text{O} + 6.84 \text{H}^+ \rightarrow$ $3.79 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.53 \text{Al}^{3+} + 0.22 \text{Mg}^{++} + 0.33 \text{Fe}^{3+} + 0.43 \text{K}^+ + 0.28 \text{Na}^+ +$ 0.055Ca^{++}	log K= 5.982 a 25°C
SM-2	$\text{Si}_{3.38} \text{Al}_{1.71} \text{Mg}_{0.92} \text{Fe}_{0.29} \text{K}_{0.21} \text{Na}_{0.22} \text{Ca}_{0.105} \text{O}_{10} (\text{OH})_2 + 1.52 \text{H}_2\text{O} + 8.48 \text{H}^+ \rightarrow$ $3.38 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.71 \text{Al}^{3+} + 0.22 \text{Mg}^{++} + 0.33 \text{Fe}^{3+} + 0.21 \text{K}^+ + 0.22 \text{Na}^+ +$ 0.105Ca^{++}	log K= 15.388 a 25°C
SM-3	$\text{Si}_{3.75} \text{Al}_{0.34} \text{Mg}_{2.7395} \text{Fe}_{0.065} \text{K}_{0.036} \text{Ca}_{0.135} \text{O}_{10} (\text{OH})_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + 7 \text{H}^+ \rightarrow$ $3.75 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.34 \text{Al}^{3+} + 2.7395 \text{Mg}^{++} + 0.065 \text{Fe}^{3+} + 0.036 \text{K}^+ + 0.135 \text{Ca}^{++}$	log K= 26.698 a 25°C
SM-4	$\text{Si}_{3.715} \text{Al}_{0.285} \text{Mg}_{2.94} \text{Fe}_{0.04} \text{Ca}_{0.1425} \text{O}_{10} (\text{OH})_2 + 2.86 \text{H}_2\text{O} + 7.14 \text{H}^+ \rightarrow$ $3.715 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.285 \text{Al}^{3+} + 2.94 \text{Mg}^{++} + 0.04 \text{Fe}^{3+} + 0.1425 \text{Ca}^{++}$	log K= 29.027 a 25°C
SM-5	$\text{Si}_{3.715} \text{Al}_{0.285} \text{Mg}_{2.94} \text{Fe}_{0.04} \text{Na}_{0.285} \text{O}_{10} (\text{OH})_2 + 2.86 \text{H}_2\text{O} + 7.14 \text{H}^+ \rightarrow$ $3.715 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.285 \text{Al}^{3+} + 2.94 \text{Mg}^{++} + 0.04 \text{Fe}^{3+} + 0.285 \text{Ca}^{++}$	log K= 29.048 a 25°C

Tabla 7-6. Reacciones de disolución de esmectitas "reales" en el área de estudio y constantes de equilibrio calculadas a partir del programa CISSFIT.

INDICES DE SATURACION PARA ALGUNAS ESMECTITAS DE LA ZONA DE ESTUDIO														
	F01		F02		F03		F06		F07		G10		G11	
[AI]	1E-4	1E-3	1E-4	1E-3	1E-4	1E-3	1E-4	1E-3	1E-4	1E-3	1E-4	1E-3	1E-4	1E-3
SM-1	0.87	2.42	0.98	2.51	-0.64	0.88	-0.56	0.96	-1.31	0.21	-2.71	-1.18	-1.64	-0.11
SM-2	1.74	3.45	2.36	4.07	0.64	2.35	1.36	3.07	0.69	2.41	-0.31	1.40	0.46	2.17
SM-3	-5.50	-5.16	-2.87	-2.53	-4.36	-4.02	-3.02	-2.68	-2.55	-2.21	0.82	1.15	0.51	0.85
SM-4	-6.45	-6.17	-3.62	-3.33	-5.06	-4.78	-3.65	-3.37	-3.06	-2.78	0.73	1.01	0.32	0.60
SM-5	-5.42	-5.14	-2.2	-1.92	-3.08	-2.79	-1.79	-1.51	-0.80	-0.52	4.34	4.62	3.53	3.82

Tabla 7-7. Indices de saturación de algunas esmectitas "reales" en el área de estudio obtenidas a partir del programa PHREEQE.

En recarga, parece que la disolución de minerales primarios, feldspatos, micas, etc., está muy favorecida energéticamente. También es posible energéticamente la disolución de illitas y montmorillonitas "puras". Mientras, se reúnen las condiciones necesarias para que precipiten tipos esmectíticos dioctaédricos con ligero carácter trioctaédrico, del tipo de los analizados mineralógicamente en el área de estudio (tablas 5-1 a 5-3).

En muestras de características más evolucionadas, se llega a la saturación de este tipo de esmectitas (Beid-Mont), que incluso se llegan a desestabilizar (G10 y G11), mostrando tendencia a la disolución. En este caso, los datos termodinámicos indican que las fases trioctaédricas llegan a su estabilidad. En las muestras G10 y G11 se consigue incluso la saturación en paligorskita.

Todas estas especulaciones no logran aclarar por qué se produce el efecto más pronunciado de esta familia de aguas: el paso gradual a términos cada vez más y más sódicos, y la pérdida sustancial de calcio en solución. La teoría más extendida (Rebollo, 1977; Rubio, 1984; Fernández Uría, 1984) indica la posibilidad de que se produzca cambio iónico en el seno de las arcillas. No obstante, hay autores que opinan que estos procesos no son de gran amplitud en aguas diluidas como las aquí tratadas (Robertson, 1991).

La modelización cuantitativa de reacciones tiene como objeto evaluar qué reacciones pueden ser más probables, y determinar su extensión.

En esta investigación, este proceso se ha realizado fundamentalmente mediante balances de masa, con ayuda del programa NETPATH (Plummer et al., 1991) (apartado 3.2). Este programa facilita la interpretación de los cambios geoquímicos netos que se producen entre dos puntos situados en una misma línea o tubo de flujo.

El programa utiliza los datos isotópicos y geoquímicos previamente definidos para cada muestra de agua en un sistema hidroquímico. Posteriormente, de acuerdo con las fases admisibles en el medio en estudio, examina todos los posibles modelos que cumplen las condiciones químicas e isotópicas impuestas.

Para cada modelo, se han calculado, de acuerdo a las ecuaciones de destilación Rayleigh, las composiciones de ^{13}C en el punto final modelizado, considerando los coeficientes de fraccionamiento definidos por Deines et al. (1974) (ver apart. 3.4).

Hay que tener en cuenta que al plantear un balance matemático existe la restricción de que el número de ecuaciones planteadas (fases) debe ser igual al número de incógnitas (esto es, las variables seleccionadas). Esta condición no se corresponde con la naturaleza, donde pueden existir soluciones válidas en las que el número de fases sea mucho mayor que el de incógnitas y viceversa. Esto matemáticamente se traduce en la posibilidad de que existan modelos que sean combinaciones lineales de múltiples soluciones simples.

No hay que olvidar tampoco otras limitaciones de carácter práctico. Los errores analíticos producen desajustes en el cálculo, que deben ser tenidos en cuenta durante la interpretación posterior. De igual manera, no incluir alguna variable del análisis, como por ejemplo, nitratos, puede aumentar este desajuste.

La aplicación de técnicas de balance de masas en problemas hidroquímicos implica un buen conocimiento del medio, en especial desde el punto de vista hidrogeológico. No tiene sentido, pues, comparar puntos no conectados por una línea de flujo. La concentración de cloruros es uno de los parámetros más utilizados para conocer si es posible o no la relación entre dos puntos.

En esta investigación, ya se ha comentado repetidamente (apartado 6.5) que la variación de cloruros en los perfiles muestreados no corresponde exactamente con las líneas de flujo predefinidas. En este sentido lo que se pretende es comparar puntos de evolución muy similar, en los que se puede admitir caminos de reacción paralelos. No obstante, todas estas inexactitudes de partida no desaparecen en el posterior método de cálculo, por lo que los resultados adolecen de errores semejantes.



7.3.1. Reacciones durante la infiltración y la recarga

Las reacciones que se producen durante la infiltración del agua hasta que alcanza la zona saturada, y posteriormente, en los primeros estadios de recarga constituyen el primer paso en la modelización realizada.

Como no existe un término de recarga bien definido (ver introducción a este capítulo), se ha considerado, en primera aproximación, un agua de entrada similar al referido en la tabla 2-3. Para representar términos de recarga muy poco evolucionada se han escogido los análisis de F01 y los n^{os} 10 y 23 de los incluidos en Molina (1989). La muestra F02 también se ha seleccionado como un agua de recarga, pero con mayor grado de evolución.

De acuerdo con las observaciones cualitativas realizadas, se han considerado como reacciones probables:

- la disolución de yeso y halita para explicar el aumento de sulfatos y cloruros en agua.
- la disolución de CO₂ del suelo y carbonatos sólidos, calcita y dolomita. Las reacciones durante estos primeros estadios se desarrollan en condiciones de sistema abierto a la entrada de CO₂.

En este caso, la información sobre ¹³C permite controlar cómo se produce la incorporación de carbono inorgánico a la solución. De acuerdo con lo expuesto en el apartado 7.1.3., los valores de $\delta^{13}\text{C}$ para el CO₂ del suelo pueden estimarse en aproximadamente -25 ‰ PDB. En cambio, los rangos utilizados para los carbonatos del suelo, son diferentes en el perfil F y en el G (ver apart. 7.1.3). En la serie F, se considera probable una media de -3 ‰ PDB, y más ligera para las muestras de la serie G, alrededor de -8 ‰ PDB (resultados del apartado 7.1.3).

- la disolución de feldespatos (albita, feldespato potásico, anortita) y micas (biotita, moscovita, clorita) y sepiolita (presente en pequeñas cantidades en estos materiales).

Tanto moscovita como clorita no parecen ser representativas en el medio, pero han sido consideradas ante la posibilidad de que pudieran estar presentes en profundidad.

- la disolución de términos illíticos y montmorilloníticos puros, aunque desde el punto de vista cinético, la disolución de illitas parece tener impedimentos.

La montmorillonita sódica puede ser una alternativa razonable a la plagioclasa como fuente de sodio en las facies distales donde gran parte de los feldespatos ya han sido meteorizados, y la sedimentación se realizó en una playa de aguas salina. Esta situación favorecería también la pérdida de calcio y el aumento de sodio en solución.

- la formación de arcillas de tipo esmectítico dioctaédrico, con las estequiometrías reales de la zona de estudio. En el perfil F, se han escogido las arcillas 26A y 26B caracterizadas cerca de Fuensalida (tabla 5-3).

Para la serie G, los balances de masa se han realizado comparando el término de recarga con las muestras nº 10 y 23 de Molina (1989), escogiendo las fases MTR-6 y MTR-10, muestreadas cerca de Valmojado (tabla 5-1). La finalidad de caracterizar las reacciones en este margen de la cuenca del Guadarrama, es poder posteriormente tener una referencia para compararlas con los puntos de descarga G10 y G11.

No se ha tenido en cuenta como fase a la caolinita, porque se considera que en estas aguas sólo puede disolverse en momentos muy iniciales ya que se alcanza rápidamente la saturación en esta fase.

- la precipitación o disolución de sílice (indistintamente), ya que ambas opciones son posibles, dependiendo si se considera en estado cristalino (cuarzo) o amorfo (vidrio, gel).

En la tabla 7-8 se resume la estequiometría de las fases consideradas en los balances de masas realizados.

El primer paso modelizado consiste en considerar un único término de entrada o recarga, R, y compararlo con diferentes muestras situadas en áreas de recarga en el acuífero. Las características químicas del término R se expresan en la tabla 2-3. Se ha considerado un valor $\delta^{13}\text{C}_R$ de unos -7 ‰ PDB, en equilibrio con los valores del P_{CO_2} atmosférico.

Con las variables y fases seleccionadas el programa realiza todas las combinaciones de resultados numéricamente posibles para explicar la variación de masas disueltas entre dos puntos. El número final de posibles soluciones está restringido por las condiciones termodinámicas que el usuario del programa selecciona desde el principio. De esta manera se puede obligar al programa a desechar las soluciones energéticamente improbables (por ejemplo, la precipitación de plagioclasas).

En cada pasada, el programa genera un número más o menos elevado de soluciones termodinámica y matemáticamente posibles, que han de ser revisadas minuciosamente. Muchas de ellas consiguen el ajuste con coeficientes estequiométricos elevadísimos, por lo que deben rechazarse por poco realistas. Otras soluciones no son compatibles con la información sobre ^{13}C , por lo que tampoco se consideran.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 7-9, de R a F01, en la tabla 7-10, para el camino de R a F02 y en las tablas 7-10 y 7-11, que consideran de R a n° 10 y n° 23 de Molina (1989), respectivamente. El signo "+" significa disolución de la fase considerada, y el "-", precipitación. En estas tablas se han seleccionado las soluciones numéricas que obtenían mejores ajustes para los valores de $\delta^{13}\text{C}$. A continuación se comentan los rasgos más destacables.

En estos medios silicatados con gran variedad composicional en reactivos y productos, es frecuente obtener múltiples soluciones posibles, bastante similares entre sí y que probablemente indican que lo que en realidad sucede es la combinación ponderada de varias de estas soluciones. Por otra parte, la dificultad en obtener ajustes, puede indicar que el resultado es más forzado, más alejado de modelos verosímiles.

CO2 GAS	CO_2
CALCITA	Ca CO_3
DOLOMITA	$\text{Ca Mg (CO}_3)_2$
YESO	$\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
HALITA	Na Cl
ALBITA	$\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$
ANORTITA	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$
FELDESPATO-K	$\text{K Al Si}_3 \text{O}_8$
BIOTITA	$\text{Al Mg}_3 \text{K Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
MOSCOVITA (*)	$\text{K Al}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
CLORITA (*)	$\text{Mg}_5 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
SEPIOLITA	$\text{Mg}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{7.5}(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
SILICE	Si O_2
ILLITA	$\text{K}_{0.6} \text{Mg}_{0.25} \text{Al}_{2.3} \text{Si}_{3.5} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
MONT.-Ca (*)	$\text{Ca}_{0.167} \text{Al}_{2.33} \text{Si}_{3.67} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
MONT.-Na	$\text{Na}_{0.33} \text{Al}_{2.33} \text{Si}_{3.67} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
26A	$\text{Si}_{3.73} \text{Al}_{0.42} \text{Fe}_{0.42} \text{Mg}_{0.50} \text{Ca}_{0.11} \text{Na}_{0.01} \text{K}_{0.11} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
26B	$\text{Si}_{3.48} \text{Al}_{0.44} \text{Fe}_{0.44} \text{Mg}_{0.34} \text{Ca}_{0.08} \text{Na}_{0.02} \text{K}_{0.14} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
MTR-6	$\text{Si}_{3.41} \text{Al}_{2.26} \text{Fe}_{0.32} \text{Mg}_{0.19} \text{Ca}_{0.06} \text{Na}_{0.02} \text{K}_{0.1} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
MTR-10	$\text{Si}_{3.55} \text{Al}_{2.07} \text{Fe}_{0.28} \text{Mg}_{0.26} \text{Ca}_{0.07} \text{Na}_{0.01} \text{K}_{0.09} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$

(*) Poco probables en el área de estudio, sólo seleccionadas para estimar una posible influencia en profundidad

Tabla 7-8. Fases consideradas en los balances de masa realizados para cuantificar las reacciones que se producen durante la infiltración y la recarga.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
CO2	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
YESO	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016
HALITA	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107	0.107
ALBITA	0.84	0.84	0.84	0.84	0.85	0.85	0.85	0.85	0.74	0.8	0.78	0.74	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
ANORTITA	0.16	0.2	0.19	0.18	0.16	0.16	0.19	0.17	0.22	0.2	0.17	0.19	0.2	0.2	0.21	0.18	0.19
FELDESPATO K	0.075												0.08				
BIOTITA		0.08	0.075						0.14	0.098				0.06			
MOSCOVITA				0.09	0.087	0.088					0.13			0.02		0.09	
CLORITA													0.06	0.02	0.06	0.02	0.035
ILLITA							0.17	0.16					0.3			0.19	0.17
MONTMORILLONITA Na									0.35	0.136	0.22	0.37					
SEPIOLITA	0.21	0.13	0.04	0.29	0.15	0.18	0.29	0.19		0.011	0.21	0.23				0.09	0.06
SiO2		0.58		0.59	-0.19		0.58		0.22				-0.05		0.19		
26A	-0.61	-0.91	-0.18	-1.04		-0.25	-1.13	-0.35									
26B	-0.2		-0.54		-0.76	-0.58		-0.57	-1.12	-0.85	-1.08	-1.42	-0.75	-0.73	-0.96	-0.81	-0.9

Se han seleccionado las soluciones numéricas que obtienen un ajuste para el $\delta^{13}\text{C}$ de la muestra final de -17.5 ‰PDB

Tabla 7-9. Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra F01. Valores en mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
CO2	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33
CALCITA		0.389	0.57	0.57	0.34	0.52	0.477	0.58	0.63	0.619	0.66	0.66	0.6	0.59	0.5	0.57	0.57
DOLOMITA	0.33	0.137	0.047	0.047	0.16	0.07	0.09	0.04	0.015	0.02			0.029	0.03	0.079	0.044	0.045
YESO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
HALITA	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
ALBITA	0.46	0.46	0.46	0.46	0.461	0.46	0.46	0.458	0.14		0.358	0.32	0.41	0.39	0.46	0.46	0.425
ANORTITA	0.33	0.1			0.147	0.037	0.05			0.14					0.03		
FELDESPATO K	0.06	0.05	0.033	0.033					0.2								
BIOTITA	0.02				0.054	0.037					0.29	0.08	0.1	0.05			
MOSCOVITA															0.04	0.04	0.06
ILLITA							0.089	0.07						0.15			
MONTMORILLONITA Na									1.03	1.5	0.31	0.45	0.126	0.22			0.11
SEPIOLITA		0.09	0.16	0.15		0.05	0.108	0.18	0.35		0.17	0.07	0.069	0.179	0.117	0.18	0.156
SiO2	0.54		0.049		0.276			0.19		1.37	0.7	0.23				0.21	
26A			-0.35	-0.28				-0.448			-0.8						-0.416
26B	-0.64	-0.38		-0.05	-0.42	-0.3	-0.418		-1.48	-2.13		-0.78	-0.41	-0.69	-0.36		-0.478

Se han seleccionado las soluciones numéricas que obtienen un ajuste para el $\delta^{13}\text{C}$ de la muestra final de -13.6 ‰PDB

Tabla 7-10. Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra F02. Valores en mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CO2	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
CALCITA	0.23	0.27	0.27	0.27	0.23	0.27	0.25	0.26	0.29	0.45	0.36	0.38
DOLOMITA	0.194	0.17	0.17	0.17	0.19	0.17	0.18	0.17	0.16	0.08	0.13	0.12
YESO	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
HALITA	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
ALBITA	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44		0.43	0.3			
ANORTITA	0.02				0.023			0.05				
FELDESPATO K	0.01						0.15	0.01	0.05			
BIOTITA		0.004								0.136		
MOSCOVITA				0.01							0.16	
ILLITA					0.02	0.018						0.28
MONTMORILLONITA Na							1.43	0.03	0.46	1.38	1.44	1.44
SEPIOLITA			0.007				0.136		0.05	0.03	0.17	0.15
SiO2	0.16	0.13	0.11	0.08	0.19	0.08		0.04		0.91	0.32	0.12
MTR-6				-0.17		-0.14	-1.61	-0.22	-0.64		-1.72	-1.79
MTR-10	-0.24	-0.21	-0.21	-0.04	-0.26	-0.07				-1.63		

Se han seleccionado las soluciones numéricas que obtienen un ajuste para el $\delta^{13}\text{C}$ de la muestra final de -15 ‰PDB

Tabla 7-11. Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra #10 de Molina (1989). Valores en mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CO2	0.989	0.989	0.989	0.989	0.989	0.989	0.989	0.989	0.989	0.989	0.989	0.989
CALCITA	0.08	0.004	0.21	0.14	0.11	0.09	0.01	0.19	0.15	0.2	0.12	0.12
DOLOMITA	0.11	0.15	0.05	0.08	0.1	0.1	0.14	0.06	0.07	0.05	0.09	0.09
YESO	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02
HALITA	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
ALBITA	0.57	0.57	0.32	0.48	0.57	0.57	0.52	0.39	0.5	0.36	0.57	0.57
ANORTITA	0.023	0.07			0.01	0.02	0.07					
FELDESPATO K	0.01	0.016	0.017	0.034								
BIOTITA			0.068		0.011			0.05	0.03	0.06		
MOSCOVITA								0.01			0.011	
ILLITA						0.02	0.06			0.02		0.02
MONTMORILLONITA Na			0.8	0.26			0.17	0.57	0.22	0.67		
SEPIOLITA				0.06	0.002	0.016					0.0098	0.022
SiO2	-0.11	0.07									-0.127	-0.04
MTR 6	-0.28		-1.008				-0.54	-0.8	-0.25	-0.91	-0.27	
MTR-10		-0.35		-0.55	-0.29	-0.32			-0.22			-0.3

Se han seleccionado las soluciones numéricas que obtienen un ajuste para el $\delta^{13}\text{C}$ de la muestra final de -15.1 ‰ PDB

Tabla 7-12. Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra #23 de Molina (1989). Valores en mmol/L.

En los casos de las tablas 7-9 a 7-12 se pueden realizar las observaciones que a continuación se comentan.

El aumento de cloruros en el tránsito por zona no saturada es moderado, de 0.1 a 0.3 mmol/l, y aún menor el de sulfatos, que puede considerarse despreciable (<0.01 mmol/L). Este hecho sólo refleja la escasez de este tipo de litologías salinas en estos materiales.

Como ya se vió en la tabla 7-4, el aporte de CO_2 al carbono inorgánico disuelto en las muestras es significativo, superior a 1 mmol/L. En cambio, la contribución de carbonatos en estos primeros momentos es mucho menor, de 0.1 a 0.4 mmol/L, incluso en el caso de F01, prácticamente nula. El porcentaje de calcita disuelta es muy superior al de dolomita, según los resultados de los balances; en algunos modelos ni es necesario considerar la presencia de carbonatos magnésicos en el medio.

En cuanto a la contribución de los silicatos, los modelos conseguidos indican que debe existir una considerable disolución de albita, entre 0.5 y 2 mmol/L, para poder explicar la cantidad de sodio en disolución. Alternativamente cabe la posibilidad de una contribución apreciable de montmorillonita sódica.

El resto de fases que pueden disolverse, feldespato potásico, anortita, biotita o sepiolita, contribuyen en menor medida, pero significativamente, a explicar las reacciones que se producen en recarga.

El porcentaje de anortita respecto al de albita es pequeño (inferior al 20%), o incluso, no se necesita considerar en el modelo para explicar la variación producida. La mayoría de los casos requieren considerar disolución de sepiolita, fase con alta concentración de magnesio, incluso aunque esté presente biotita, con objeto de explicar el aumento de magnesio en solución acuosa.

No parece probable que moscovitas o cloritas sean reactivos abundantes en profundidad.

Las soluciones generadas precipitan entre 0.3 y más de 1 mmol/L de arcillas para ajustar el balance. En principio, las fases escogidas de tipo esmectitas dioctaédricas, representativas de superficie, han logrado resultados coherentes.

Durante estos primeros estadios de evolución del agua en el subsuelo, no se necesita considerar ningún fenómeno de intercambio catiónico para explicar las características químicas de las muestras analizadas.

Se ha intentado la comparación entre dos puntos de agua localizados en recarga, que pudieran seguir una misma línea evolutiva. En este caso, la muestra F02 se puede considerar de recarga más evolucionada. Algunas características como su pH algo más elevado, el valor de ^{13}C más pesado, -13.6 ‰ PDB, reflejo de la mayor cantidad de carbonatos sólidos que ha disuelto, su posición en los diagramas de estabilidad mineral, etc. así lo indican.

Lo más difícil en este caso es decidir un punto inicial para el balance. El punto F01, que por su proximidad geográfica sería el más adecuado, es muy diferente desde el punto de vista químico. Ha disuelto una cantidad de CO_2 del suelo considerablemente mayor que en F02 (ver tabla 7-4), y no parece haber incorporado cantidad apreciable de carbonatos sólidos.

De esta forma mantiene un valor de $\delta^{13}\text{C}$ de -17.5 ‰ PDB, cuatro unidades más ligero que la muestra F02. Esto indicaría que entre F01 y F02 ha debido de producirse la disolución de carbonatos sólidos pesados en extremo y en condiciones de sistema cerrado al CO_2 . Aún así, los tanteos de balances de masas realizados entre estos dos puntos no son capaces de ajustar modelos coherentes.

Como alternativa, habría que recurrir a considerar como términos iniciales de la comparación, las muestras 10 y 23 de Molina (1989), mucho más lejanas geográficamente, pero con mayores semejanzas desde el punto de vista hidroquímico e isotópico. En la tabla 7-13 se resumen algunos modelos posibles para el camino de reacción de Molina #10 a F02.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CALCITA	0.07	0.08	0.1	0.05	0.14	0.097	0.15	0.17	
DOLOMITA	0.06	0.05	0.04	0.07	0.02	0.049	0.02	0.012	0.098
YESO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
HALITA	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
ALBITA	0.01	0.01	0.01	0.013	0.012	0.013	0.019	0.01	0.017
ANORTITA	0.06	0.05	0.04	0.07	0.022	0.048			0.08
FELDESPATO K	0.01	0.01	0.01	0.016					
BIOTITA	0.003				0.01	0.006	0.046		
MOSCOVITA									0.024
ILLITA						0.016	0.012	0.03	0.02
MONTMORILLONITA Ca							0.246	0.05	0.167
SEPIOLITA			0.02					0.05	
SiO2		-0.05			-0.056				
26A			-0.07					-0.15	
26B	-0.06			-0.067	-0.035	-0.081	-0.347		
MTR-6		-0.056		-0.019					-0.303

Se han seleccionado las soluciones numéricas que obtienen un ajuste para el $\delta^{13}\text{C}$ de la muestra final de -13.6 ‰PDB

Tabla 7-13. Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra #10 de Molina (1989) y la muestra F02. Valores en mmol/L.

Se necesita asignar un valor de $\delta^{13}\text{C}$ de aproximadamente +5 ‰ PDB en los carbonatos sólidos que se disuelven, para explicar la diferencia de $\delta^{13}\text{C}$ observada entre las dos muestras. El hecho de haber escogido dos puntos tan distantes hace que los resultados obtenidos deban tomarse con precaución.

A la vista de la tabla 7-13, se aprecia que las diferencias entre las dos muestras se pueden explicar con moderados aportes de halita, 0.42 mmol/L y carbonatos, 0.2 mmol/l de carbono, así como con escasos reajustes entre las fases silicatadas: disolución de feldspatos, micas, montmorillonita o sepiolita y precipitación de esmectitas dioctaédricas. En resumen, muy semejante a lo descrito en el caso de considerar R como punto inicial de la modelización.

Los coeficientes calculados para las reacciones durante la infiltración y la recarga son pequeños, como corresponde a aguas de tan escasa mineralización, con lo que previsiblemente no llegarán a suponer modificaciones observables en la mineralogía más que si siguen actuando durante periodos de tiempo muy elevados.

7.3.2. Reacciones a lo largo de la línea de flujo

El paso siguiente en la modelización de reacciones consiste en investigar el tipo de procesos que se producen en el acuífero desde las posiciones de recarga a las de descarga. Se han tratado de manera separada las muestras de las series G de las de las F, ya que aunque se sitúan sobre materiales semejantes, se encuentran muy distantes geográficamente, lo que implica condiciones hidrogeológicas muy diferentes.

En la serie F, el miembro inicial de la comparación está representado por la muestra F02, mientras que los puntos F03, F06 y F07 constituyen los términos de mayor evolución. En una segunda aproximación también se compara el punto inicial F03 con los finales F06 y F07.

En estos casos, las reacciones más probables según las observaciones realizadas, son las siguientes:

- de nuevo, la variación de cloruros y sulfatos se explica con el aporte de yeso y halita a la solución.
- en primera aproximación y de acuerdo con la información de ^{13}C , el sistema permanece cerrado al suministro de CO_2 de la zona del suelo, por lo que esta fase se ha eliminado de los balances.

Se estima que el aumento de carbono inorgánico en disolución procede de la contribución de calcita y dolomita. No se permite la precipitación de calcita, de acuerdo con la información sobre índices de saturación.

- continúa siendo probable energéticamente la disolución de feldespatos, micas, sepiolita, así como illitas y montmorillonitas "puras", aunque siguen siendo válidas las consideraciones realizadas anteriormente. Las illitas parecen ser bastante inertes desde el punto de vista cinético, mientras que moscovitas y cloritas no tienen gran relevancia en el total de la mineralogía.
- el gradiente de mineralogía existente en el área indica que es preciso tener en cuenta fases con cada vez mayores contenidos en magnesio (mayor carácter trioctaédrico). Por ello se han introducido en la modelización las fases caracterizadas en el cerro Barciencia (muestras 29A, B y C), próximo a Fuensalida (ver figura 5-6 y tabla 5-3), y en las que se aprecia una gradación de esmectitas di a trioctaédricas.
- La precipitación o disolución de sílice, según sea la fase cristalina que pueda considerarse, cristalina o amorfa.
- cambio catiónico, con fijación de calcio y liberación de sodio.

En la tabla 7-14 se han listado las fases consideradas con la estequiometría aplicada en los balances de masa. Los resultados obtenidos en la modelización desde F02 a F03, F06 y F07 se recogen en las tablas 7-15, 7-16 y 7-17, respectivamente.

Como se aprecia en ellas, existe un elevado número de combinaciones matemáticas que pueden dar cuenta de las variaciones de concentración registradas en el agua.

En líneas generales, hay un aumento de 0.12 a 0.28 mmol/L de sulfatos en el medio, y entre 0.3 y 0.5 mmol/l de cloruros. Para el camino de reacción de F02 a F07, hay un descenso de cloruros de 0.22 mmol/L, lo que implica que no están relacionados por la misma línea de flujo. No obstante, la cantidad es pequeña, y en primera aproximación se puede considerar que el resto de reacciones pueden ser válidas para conseguir una modelización coherente.

Entre la posición de recarga y las de descarga no hay un gran aumento de carbono inorgánico en disolución, sólo se requiere explicar un cambio de entre 0.2 y 0.4 mmol/L de carbonatos, fundamentalmente calcita.

En cuanto a las reacciones entre silicatos, los modelos obtenidos necesitan seguir considerando una disolución de albita, en este caso de entre 0.5 a 2 mmol/L. Los coeficientes encontrados para la disolución de anortita, feldespato potásico o biotita son muy inferiores. Para precipitar arcillas con contenidos de magnesio, los modelos consideran la disolución previa de una fase rica en este catión, como es el caso de la sepiolita (0.1-0.2 mmol/L).

También se logra un buen ajuste en los modelos que consideran la disolución de montmorillonita sódica. En este caso, los coeficientes oscilan entre menos de 0.1 a 1 mmol/L.

CALCITA	Ca CO_3
DOLOMITA	$\text{Ca Mg (CO}_3)_2$
YESO	$\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
HALITA	Na Cl
ALBITA	$\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$
ANORTITA	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$
FELDESPATO-K	$\text{K Al Si}_3 \text{O}_8$
BIOTITA	$\text{Al Mg}_3 \text{K Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
MOSCOVITA (*)	$\text{K Al}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
SEPIOLITA	$\text{Mg}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{7.5}(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
SILICE	Si O_2
ILLITA	$\text{K}_{0.6} \text{Mg}_{0.25} \text{Al}_{2.3} \text{Si}_{3.5} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
MONT.-Ca (*)	$\text{Ca}_{0.167} \text{Al}_{2.33} \text{Si}_{3.67} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
MONT.-Na	$\text{Na}_{0.33} \text{Al}_{2.33} \text{Si}_{3.67} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
29A	$\text{Si}_{4.35} \text{Al}_{0.11} \text{Fe}_{0.11} \text{Mg}_{1.14} \text{Ca}_{0.15} \text{Na}_{0.01} \text{K}_{0.05} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
29B	$\text{Si}_{3.73} \text{Al}_{0.29} \text{Fe}_{0.29} \text{Mg}_{0.62} \text{Ca}_{0.11} \text{Na}_{0.01} \text{K}_{0.11} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
29C	$\text{Si}_{3.69} \text{Al}_{1.53} \text{Fe}_{0.33} \text{Mg}_{0.41} \text{Ca}_{0.28} \text{Na}_{0.03} \text{K}_{0.24} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
9A	$\text{Si}_{3.81} \text{Al}_{1.47} \text{Fe}_{0.16} \text{Mg}_{0.71} \text{Ca}_{0.07} \text{Na}_{0.07} \text{K}_{0.14} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
9B	$\text{Si}_{3.84} \text{Al}_{1.54} \text{Fe}_{0.16} \text{Mg}_{0.59} \text{Ca}_{0.09} \text{Na}_{0.08} \text{K}_{0.08} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$

(*) Poco probables en el área de estudio, sólo seleccionadas para estimar una posible influencia en profundidad.

Tabla 7-14. Fases consideradas en los balances de masa realizados para cuantificar las reacciones que se producen a lo largo de la línea de flujo.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CALCITA	0.157	0.169	0.06	0.17	0.17	0.17	0.08	0.17	0.17
DOLOMITA	0.007	0.001	0.05				0.04		
YESO	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124	0.124
HALITA	0.479	0.474	0.474	0.474	0.474	0.474	0.474	0.474	0.474
ALBITA			0.159		0.539		0.135		
ANORTITA	0.006			0.0001				0.002	
FELDSPATO K	0.099	0.09		0.08	0.05	0.08		0.03	
BIOTITA		0.0019			0.04				
ILLITA			0.23	0.03	0.39	0.05	0.23	0.15	0.274
MONTIMORILLONITA Na							0.014	0.06	0.172
SEPIOLITA						0.16			0.09
SiO2						0.6			0.27
29A	-0.155	-0.16	-0.01	-0.136		-0.43			
29B	-0.018	-0.007	-0.44	-0.05			-0.458	-0.354	-0.68
29C					-1.006				
CAMBIO	1.045	1.044	0.96	1.04	0.78	1.04	0.97	1.03	1.01

Tabla 7-15. Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra F02 y la muestra F03. Valores en mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CALCITA	0.18	0.001	0.11	0.09	0.17	0.23				
DOLOMITA	0.1	0.198	0.14	0.15	0.11	0.08	0.199	0.199	0.199	0.199
YESO	0.218	0.218	0.218	0.218	0.218	0.218	0.218	0.218	0.218	0.218
HALITA	0.282	0.282	0.282	0.282	0.282	0.282	0.282	0.282	0.282	0.282
ALBITA							0.77	0.159	0.109	0.58
FELDESPATO K	0.027						0.179			
BIOTITA	0.101	0.0068	0.08	0.09	0.09		0.23	0.09	0.106	0.138
ILLITA		0.019			0.04	0.27				0.24
MONTMORILLONITA Na	0.27		0.17	0.257	0.2	0.13	0.58	0.12	0.29	0.196
SEPIOLITA						0.168				
SiO ₂		-0.41								
29A			-0.05					-0.117		
29B				-0.188					-0.33	
29C	-0.49	-0.033	-0.29	-0.26	-0.44	-0.63	-1.66	-0.308	-0.24	-1.13
CAMBIO I	1.17	1.2	1.18	1.17	1.18	1.19	0.75	1.11	1.11	0.899

Tabla 7-16. Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra F02 y la muestra F06. Valores en mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CALCITA	0.04	0.17	0.09	0.19	0.017	0.15	0.18	0.19	0.19
DOLOMITA	0.07	0.009	0.05	0.0004	0.087	0.018	0.002		
YESO	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
HALITA	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22
ALBITA						0.11		0.109	
ANORTITA	0.19	0.035		0.033	0.14				
FELDESPATO K	0.059	0.022	0.15					0.011	0.057
BIOTITA	0.025			0.021	0.033	0.01		0.02	
ILLITA							0.17		
MONTMORILLONITA Na			0.749				0.36		0.21
SEPIOLITA		0.15	0.41	0.1			0.27		0.25
SiO2						-0.57		-0.58	
29A		-0.24		-0.21	-0.037				-0.21
29B			-1.3		-0.19	-0.085	-0.856		-0.32
29C	-0.309							-0.09	
CAMBIO	1.42	1.41	1.3	1.41	1.41	1.36	1.36	1.36	1.38

Tabla 7-17. Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra F02 y la muestra F07. Valores en mmol/L.

Complementariamente se produce la precipitación de 0.1 a 0.6 mmol/L de esmectitas de la serie 29, tipo "Barcience", de carácter intermedio di-trioctaédrico. En algunos casos se precisa ajustar la reacción con pequeños aportes o pérdidas de sílice.

Todas las soluciones requieren considerar un importante proceso de intercambio catiónico, de entre 0.7 a 1.4 mmol/L para encajar resultados.

Se ha intentado ajustar balances entre puntos más cercanos en la evolución geoquímica, así se han considerado los caminos de reacción F03 a F06 y F07. Las soluciones numéricas se resumen en las tablas 7-18 y 7-19. Se requiere considerar un descenso del contenido de cloruros en ambos casos, lo que ya indica que la aproximación realizada no es verosímil.

Aunque las variaciones de masa no son muy grandes en estos caminos considerados, destaca la dificultad de ajustar los balances contando con las mismas fases que en las pruebas anteriores. Sólo se consiguen soluciones considerando la disolución de illitas y montmorillonitas. En esta ocasión, el peso de la reacción de cambio catiónico sería muy moderado (F06) o prácticamente nulo (F07).

Parece pues que las muestras comparadas no cumplen la hipótesis de estar relacionadas entre sí por un mismo tubo de flujo.

Según la línea de flujo esquematizada en el perfil de la figura 6-3, las aguas recargadas en el área de Griñón deberían moverse hacia el río Guadarrama y descargarse en la zona de Batres. Según este modelo de funcionamiento, las muestras G10 y G11 deberían ser los términos más evolucionados en este esquema de flujos locales.

Ya se ha visto que esta hipótesis no se sostiene desde el punto de vista hidroquímico. En primer lugar, y de manera fundamental, hay una pérdida sustancial de cloruros y sulfatos en la dirección supuesta de flujo, lo que representa una grave incongruencia.

	1	2	3	4
CALCITA	0.019	0.019		
DOLOMITA			0.0094	0.0094
YESO	0.156	0.156	0.156	0.156
HALITA	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7
ALBITA	0.74	0.71	0.74	0.7
ANORTITA	0.01		0.017	
BIOTITA		0.06		0.097
ILLITA	0.47	0.32	0.467	0.21
MONTMORILLONITA Na	0.159	0.23	0.149	0.26
SEPIOLITA	0.377	0.27	0.37	0.199
29C	-1.51	-1.38	-1.05	-1.28

Tabla 7-18. Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra F03 y la muestra F06. Valores en mmol/L.

	1	2	3
CALCITA	0.227		
DOLOMITA		0.11	0.11
YESO	0.09	0.09	0.09
HALITA	-0.19	-0.19	-0.19
ALBITA	0.24	0.27	
ILLITA	0.54	0.32	0.107
MONTMORILLONITA Na	0.41	0.27	0.259
SEPIOLITA	0.5	0.35	0.26
SiO ₂	0.67	0.26	0.14
29C	-1.68	-1.14	-0.6
CAMBIO			0.13

Tabla 7-19. Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra F03 y la muestra F07. Valores en mmol/L

Por otra, ya se han hecho observaciones cualitativas en los diagramas de estabilidad en las que se aprecia la diferencia de itinerarios químicos que siguen las muestras de uno y otro lado del río Guadarrama.

Es por esto que se ha comparado la muestra de recarga #23 de Molina (1989) en la otra márgen del río Guadarrama con las descargas G10 y G11 de las proximidades de Batres. Las reacciones que se han tenido en cuenta son similares a las planteadas con anterioridad, si bien hay que hacer las siguientes puntualizaciones:

- existe la posibilidad de que haya una pequeña precipitación de calcita, al alcanzarse un nivel de sobresaturación en esta fase. Según la variación de valores de ^{13}C entre las muestras de recarga y descarga, los mejores ajustes se consiguen considerando condiciones de sistema cerrado al CO_2 , es decir, sólo disolviendo calcita y dolomita.
- las arcillas consideradas corresponden a las identificadas cerca de Valmojado (serie Méntrida, MTR), de claro carácter dioctaédrico y en el arroyo Sotillos, cerca de Batres, con mayores contenidos en magnesio. La estequiometría de estas fases puede verse en la tabla 7-14.

De acuerdo con la información de índices de saturación en aluminosilicatos (tabla 7-6), existe la posibilidad de que en muestras muy evolucionadas, se desestabilicen los términos dioctaédricos puros y se favorezca la precipitación de arcillas de tipo más magnésico.

Los resultados obtenidos, desde el # 23 de Molina (1989) a G10 se resumen en la tabla 7-20 y hasta G11 en la 7-21. En estos materiales, la presencia de litologías salinas es también muy escasa. La contribución de yeso se estima en 0.16 y 0.34 mmol/L, y la de halita, se encuentra en ambos casos próxima a 0.1 mmol/L. El aumento de carbono inorgánico en disolución puede explicarse mediante pequeños aportes de carbonatos, entre 0.47 y 0.2 mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CO2	0.02	0.022									
CALCITA	0.36		0.356	0.332	0.31	0.381	0.47	0.473	0.473	0.473	0.473
DOLOMITA	0.04	0.22	0.058	0.07	0.08	0.046	0.157				
YESO	0.157	0.157	0.157	0.157	0.157	0.157	0.157	0.157	0.157	0.157	
HALITA	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	
ALBITA		0.33									
ANORTITA	0.2	0.26	0.19	0.2	0.21	0.18	0.137	0.119	0.12	0.11	0.125
FELDESPATO K	0.024	0.049	0.034	0.045	0.044	0.023		0.028			
BIOTITA			0.009				0.0169		0.037		0.036
ILLITA									0.02	0.1	0.02
MONIMORILLONITA Ca									0.065	0.06	
MONIMORILLONITA Na											0.065
SEPIOLITA				0.01				0.0056		0.08	
SiO2								-0.23			
MTR 6											
9A			0.288	-0.3	-0.274	0.02	0.08	0.182	-0.33	-0.43	-0.33
9B	-0.277	-0.58				-0.288	-0.31				
CAMBIO	1.2	1.05	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.198	1.2	1.2	1.18

Tabla 7-20. Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra #23 de Molina (1989) y la muestra G10. Valores en mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CALCITA	0.1	0.19	0.238	0.238	0.238	0.238	0.238	0.238	0.238	0.238	
DOLOMITA	0.067	0.022									0.119
YESO	0.337	0.337	0.337	0.337	0.337	0.337	0.337	0.337	0.337	0.337	0.337
HALITA	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115
ALBITA									0.16		0.437
ANORTITA	0.188	0.151	0.116	0.1168	0.105	0.121	0.12	0.07			
FELDESPATO K	0.037		0.006	0.01	0.046	0.01					
BIOTITA		0.01	0.014				0.026				
ILLITA								0.08	0.21	0.358	0.29
MONTMORILLONITA Na								0.358	0.27	1.01	0.289
SEPIOLITA	0.03			0.008	0.122	0.06			0.278	0.358	0.33
SiO2			-0.157	-0.19			-0.068	-0.5			
MTR-6		0.033			0.18	0.13	0.03	-0.519		-0.82	
9A	-0.287		-0.173		-0.485		-0.23		-0.92	-0.96	-1.27
9B		-0.25		-0.159		-0.37					
CAMBIO	1.1	1.1	1.08	1.09	1.1	1.1	1.1	1.03	0.899	0.967	0.87

Tabla 7-21. Posibles modelos de transferencia de masa entre la muestra #23 de Molina (1989) y la muestra G11. Valores en mmol/L.

Los modelos generados consideran la disolución de plagioclasas, entre 0.1 y 0.5 mmol/L, y cantidades mucho menores de feldespato potásico, biotita o sepiolita. Es interesante que en estos caminos de reacción la proporción de anortita (plagioclasa cálcica) respecto a albita (término sódico) es más elevada que en la serie F.

También se contempla la posibilidad de que se disuelvan illitas o montmorillonitas, o incluso esmectitas dioctaédricas del tipo MTR-6. Mientras, se precipitarían tipos de mayor carácter trioctaédrico, como los identificados en las proximidades de G10 y G11 (fases 9A y 9B de la tabla 5-1).

La reacción de cambio catiónico que se ha evaluado es importante y muy similar en los dos casos, 1.1 a 1.2 mmol/L.

7.4. SIMULACION DE PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE MASA EN UN CAMINO DE REACCION

Se ha utilizado el programa PHREEQE (Parkhurst et al., 1980. Ver apartado 3.3) , en los casos que ha sido conveniente comprobar la evolución del pH según los resultados obtenidos por balance de masas. Los modelos de camino de reacción se aplican fundamentalmente a problemas en los que se alcanzan estados sucesivos de equilibrio químico. Sin embargo, a bajas presiones y temperaturas, como las aquí tratadas, las aguas raramente consiguen estas condiciones. Cabe entonces la posibilidad de aplicar PHREEQE en una de sus alternativas, seguir la evolución del pH en un camino de reacción predefinido.

Aún así, la aplicación de un modelo de transferencia de masa sigue teniendo serios inconvenientes. El principal es ajustar un "orden de encuentro" coherente. Por ejemplo, no es equivalente un camino en el que primero se disuelva calcita y luego haya un ataque a silicatos, que si primero se realiza la meteorización de un silicato y posteriormente hay una disolución de calcita.

Cuando se tienen dos muestras de agua muy cercanas desde el punto de vista de

evolución química, es relativamente asequible el ajuste. En cambio, cuando la transferencia entre dos puntos es importante, el proceso puede volverse impracticable.

En los balances de masa realizados se han escogido una serie de caminos de reacción y balance de masas para proceder a modelizar las reacciones que se producen desde un cierto punto de agua inicial.

Se han considerado un par de caminos de reacción evolucionados, con objeto de comprobar si las transferencias de masa calculadas, en las que se considera un importante proceso de cambio catiónico, pueden responder a las variaciones de pH registradas. Además, esto permite considerar el sistema cerrado al CO_2 y así eliminar una variable en el sistema.

Se han escogido los caminos de reacción de F02 a F06, en el perfil F, y de #23 de Molina (1989) a G10 en la serie G.

En la modelización, y como primera aproximación, se ha considerado que el cambio de temperatura es irrelevante en el proceso. La secuencia de evolución que se ha considerado en ambos casos es la siguiente:

- primero se procede a la disolución de sulfatos, cloruros y carbonatos, ya que desde el punto de vista cinético, son posiblemente las reacciones más rápidas.
- luego se pasa al ataque de silicatos "reactivos"
- para pasar a precipitar las fases producto, las arcillas de las series consideradas.
- y proceder en último lugar a cambio catiónico.

Como se ha comentado, estas reacciones no se producen de forma consecutiva, sino más bien simultáneamente. Habría posiblemente que descomponer cada reacción en varios pasos, para poder reproducir más correctamente lo que sucede en la naturaleza. Sin embargo, como simplificación, los incrementos correspondientes a una misma fase se han tomado en un único paso.

En la tabla 7-22 se han resumido los resultados obtenidos entre F02 y F06 para los modelos de reacción n^o 3, 5 y 8 resumidos en la tabla 7-16.

Como cabía esperar, al ser modelos comprobados por balance de masas, las soluciones simuladas y la real son muy semejantes, con pequeñas discrepancias debidas al método numérico de resolución de ecuaciones. En cuanto a los pHs calculados, los modelos 3 y 5 obtienen un valor más bajo que el medido, mientras que el modelo numérico 8 obtiene un resultado más básico que el real.

Como ya se ha comentado, en la naturaleza puede que la reacción que se esté produciendo sea la combinación de varios modelos calculados, que intervendrían con diferentes "pesos". Esta sería una forma de explicar el valor de pH medido, que debe reflejar una situación intermedia entre los modelos realizados.

Por otra parte, en la tabla 7-23 se resumen los resultados obtenidos en este caso para la modelización realizada entre los puntos 23 de Molina (1989) y G10, que corresponden a los modelos 6, 7 y 9 de la tabla 7-20.

De igual manera, los pHs calculados están dentro del rango de variación posible, en especial si tenemos en cuenta las incertidumbres que rodean a este tipo de simulación. En los modelos 6 y 9, los pHs obtenidos fueron menores que la realidad, mientras que en el modelo 9 sucedió al contrario, el pH fue más básico.

En definitiva, y siempre considerando las limitaciones en todo el proceso de modelización, puede considerarse que la aproximación de balances de masa realizada reproduce con cierta validez las variaciones composicionales y de pH de las muestras de agua en estudio.

7.5. RESUMEN

A lo largo del presente capítulo se han realizado diversas aproximaciones tanto cualitativas como cuantitativas con el fin de esclarecer el tipo y extensión de las reacciones roca-agua en los materiales silicatados con bajos contenidos en carbonatos de la zona de estudio.

Tabla 7-22. Simulación del camino de reacción de F02 a F06 mediante el programa PHREEQE.

Modelos n° 3, 5 Y 8 de balance de masas de la tabla 7-16.

(valores en mmol/L)	Modelo 3	Modelo 5	Modelo 8
calcita	0.11	0.17	
dolomita	0.14	0.11	0.20
yeso	0.22	0.22	0.22
halita	0.28	0.28	0.28
albita			0.16
biotita	0.08	0.09	0.09
illita		0.03	0.12
mont-Na	0.17	0.14	
29A	-0.05		-0.12
29C	-0.29	-0.4	-0.31
Cambio Cationico	1.18	1.18	1.11

Resultados del programa PHREEQE

mmol/L	Solución inicial F02	Final modelo 3	Final modelo 5	Final modelo 8	Solución final real F06
Ca	1.04	0.25	0.25	0.25	0.25
Mg	0.28	0.49	0.51	0.49	0.49
Na	1.22	4.36	4.35	4.36	3.92
K	0.03	0.11	0.14	0.04	0.04
Si	0.66	0.24	0.08	0.21	0.21
Cl	0.85	1.12	1.13	1.13	1.12
C	3.64	4.02	4.02	4.03	4.2
S	0.12	0.34	0.34	0.34	0.34
pH	7.3	7.37	7.44	8.23	7.49

Tabla 7-23. Simulación del camino de reacción de 23 (Molina, 1989) a G10 mediante el programa PHREEQE.

Modelos n° 6, 7 Y 9 de balance de masas de la tabla 7-20.

(valores en mmol/L)	Modelo 6	Modelo 7	Modelo 9
calcita	0.38	0.47	
dolomita	0.05	0.16	0.47
yeso	0.16	0.16	0.16
halita	0.09	0.09	0.09
anortita	0.18	0.14	0.12
fato-K	0.02		
biotita		0.017	0.04
illita			0.02
mont-Ca			0.06
MTR-6	-0.02	0.08	
9A			-0.33
9B	-0.29	-0.31	
Cambio Cationico	1.2	1.2	1.2

Resultados del programa PHREEQE

mmol/L	Solución inicial n°23	Final modelo 6	Final modelo 7	Final modelo 9	Solución final real F06
Ca	0.55	0.09	0.12	0.09	0.09
Mg	0.17	0.05	0.08	0.06	0.05
Na	0.74	3.96	3.86	3.90	3.21
K	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03
Si	0.75	0.18	0.17	0.19	0.16
Cl	0.25	0.34	0.34	0.34	0.34
C	2.23	2.70	2.90	2.70	2.71
S	0.04	0.58	0.58	0.58	0.19
pH	7.05	8.65	9.29	8.65	8.97

Uno de los aspectos más singulares que se han puesto de manifiesto como control de la evolución de la composición química de las aguas subterráneas en este área se refiere a la fina estratificación de arcillas illíticas y esmectíticas dioctaédricas, que crean en conjunto una fase muy estable en un amplio rango de variación de parámetros.

En la tabla 7-24 se resumen las principales características de los procesos de transferencia de masa de las aguas subterráneas en este tipo de materiales.

Destaca el bajo contenido de sulfatos y cloruros en los sedimentos, las condiciones de sistema cerrado que se establecen a lo largo de la línea de flujo, así como la necesidad de disolver importantes porcentajes de albita y/o montmorillonita sódica como fuente de sodio en el medio.

Después de los primeros estadios de recarga, es necesario considerar una importante reacción de cambio catiónico para explicar los cambios observados en las aguas.

Por otra parte, se requieren pequeñas cantidades de biotita y/o paligorskita para poder considerar una fuente de magnesio en el medio. Complementariamente, se produce la precipitación de esmectitas de tipo di a trioctaédrico, del tipo de las analizadas durante la realización de este proyecto (ver apartado 5-2).

Otras mineralogías como feldespatos potásicos, anortita, illita, etc. parecen intervenir en mucha menor medida en los procesos observados.

Tabla 7-24. Resumen de reacciones para las muestras de agua subterránea en silicatos con bajos contenidos en carbonatos.

Valores en mmol/L.

Procesos durante infiltración y recarga	Procesos a lo largo de la línea de flujo
Cloruros aumentan de 0.1 a 0.3 Sulfatos, aumento despreciable	cloruros aumentan entre 0.3 y 0.5 sulfatos aumentan de 0.1 a 0.3
Entrada de CO ₂ superior a 1 Calcita > dolomita, disueltos de 0.1 a 0.4	Sistema cerrado al CO ₂ Calcita > Dolomita. Aumento de 0.2 a 0.4
Disolución de albita, entre 0.5 y 2 Mont-Na de 0.3 a más de 1	Disolución de albita, entre 0.5 y 2 Mont-Na de 0.1 a 0.4
Anortita, illita, clorita, moscov., en muy pequeños porcentajes	illita, clorita, moscov., en muy pequeños porcentajes. Anortita en mayores porcentajes.
Sepiolita y/o biotita como fuente de Mg, en pequeñas proporciones	Sepiolita y/o biotita como fuente de Mg, en pequeñas proporciones
Precipitación de entre 0.3 y más de 1 mmol/L de arcillas "reales" fundamentalmente dioctaédricas	Precipitación de entre 0.3 y más de 1 mmol/L de arcillas "reales" con más carácter trioctaédrico
Sílice precipita o se disuelve para ajustar el balance	Sílice precipita o se disuelve para ajustar el balance
No se necesita considerar cambio catiónico	Importante cambio catiónico, de 0.7 a 1.4

8. REACCIONES ROCA-AGUA EN SILICATOS CON ALTOS CONTENIDOS EN CARBONATOS

El capítulo anterior se ha enfocado en la descripción de las reacciones roca-agua que tienen lugar en el acuífero en la zona de materiales silicatados con bajos contenidos en carbonatos. Como se ha visto, existe en la cuenca una gradación litológica más o menos continua de Noroeste a Sureste, que ha de reflejarse en la composición y naturaleza de las aguas que circulan por estos materiales.

De acuerdo con las consideraciones del capítulo 6, se puede distinguir un numeroso grupo de aguas, fundamentalmente bicarbonatadas cálcico-sódicas, con un grado de mineralización mayor al descrito para las aguas del capítulo anterior. En esta "familia" de aguas se incluyen las muestras representadas en los diagramas de las figuras 6-17, 6-18 y 6-19. Esto es, las siguientes 17 muestras: G01, G02, G03, G04, G05, G06, G07, G08, G12, F04, F08, F09, F10, T02, T03, T04 y T05. Algunas presentan síntomas de contaminación (elevados contenidos en nitratos, etc.), o se localizan en zonas aisladas, por lo que, aunque se incluyen en los análisis generales previos, no se han considerado en los cálculos de detalle.

La aproximación cuantitativa se ha enfocado principalmente a las 9 muestras de la serie G, ya que representa un grupo bastante homogéneo, todas se localizan en un área geográfica reducida (es más fácil relacionarlas en el sistema de flujo), y no presentan problemas de contaminación. Hay que reseñar, sin embargo, que en este grupo de aguas, no se ha detectado ningún término claro de descarga muy evolucionada, a pesar de contar con captaciones bastante profundas. Como se verá más adelante, las aguas de recarga de la zona de Griñón, no parece que puedan relacionarse con las muestras de descarga G10 y G11 de Batres, en las cercanías del río Guadarrama.

Los materiales por los que circulan estas aguas son fundamentalmente silicatados, aunque se aprecia un mayor contenido en carbonatos, por lo que las aguas consiguen rápidamente la saturación en estas fases. En profundidad, algunas de las captaciones

consideradas llegan a atravesar la facies de arcillas verdes, lo que indudablemente debe afectar la permeabilidad, y consiguientemente puede ocasionar distorsiones en las direcciones de flujo (ver apart. 6.5).

Por todas estas consideraciones, resulta importante conocer con exactitud la descripción litológica de las columnas de los sondeos en los que se realizó muestreo de agua, así como la posición de los tramos filtrantes, y la productividad de los tramos explotados. Sin embargo, esto no ha sido posible, ya que la mayoría de propietarios que permitieron el muestreo de sus pozos desconocían las características constructivas de los mismos. Prácticamente, sólo se dispone de información detallada en los sondeos propiedad del Canal de Isabel II. En cualquier caso, ha sido muy útil el análisis de algunas características físico-químicas observadas, para realizar algunas estimaciones de interés sobre el tipo de flujos que convergen en un cierto punto.

La captación G03 es la más profunda del perfil, 305 m, y aunque muestra cierto grado de evolución, no presenta el carácter bicarbonatado sódico muy evolucionado típico de la cuenca. La temperatura del agua, 18.2 °C, como ya se ha comentado en el apartado 6.1, parece indicar que la contribución de caudal de los tramos más profundos no debe ser muy importante, lo que está de acuerdo con la columna litológica y la posición de los tramos filtrantes, fundamentalmente dos, uno somero de 32 a 148m, y otro profundo de 230 a 295 m (ver figura 6-3 y tabla 5-4). En profundidad, los materiales son arcillosos, por lo que el tramo filtrante superior debe ser el más productivo.

Por la información sobre ^{18}O , y sus contenidos algo más elevados en cloruros y sulfatos, parece que el término de recarga o entrada al sistema en este área puede estar más influido por procesos de evaporación que lo considerado para las muestras del capítulo 7. En el caso de la muestra G08, sus características indican la posibilidad de que exista recirculación de aguas inducida por el regadío, ya que se trata de una finca de cultivo, muy cercana a G09, afectada por contaminación.

Hay que mencionar también, que algunas de las muestras aquí comentadas, se tuvieron que tomar lejos de su lugar emergencia, en su llegada a un depósito, o después de

haber recorrido una larga distancia, por lo que no se realizaron medidas "in situ". Así mismo, algunos problemas durante el transporte de las muestras y en el laboratorio de análisis han hecho que no se dispongan de resultados en algunos parámetros en todas las muestras.

8.1. EL SISTEMA CARBONATADO

Como ya se viene comentando, el tipo de aguas tratadas en este capítulo se caracterizan por su mayor mineralización respecto a las muestras situadas en materiales netamente silicatados, y en concreto por su mayor contenido en carbono en disolución. Los valores de C.I.D. oscilan en este caso entre 3.8 y 5 mmol/L (ref. tablas 6-4 a 6-6) en contraste con el máximo de 3.3 mmol/L del grupo de aguas del cap. 7.

Como consecuencia a la rápida incorporación de carbono inorgánico a la solución, se produce la saturación en carbonatos, e incluso sobresaturación, por lo que pueden llegar a precipitar desde estadios muy tempranos en la línea de flujo. Los valores de ^{13}C también señalan algo semejante. Los valores pronto alcanzan valores muy pesados, cerca de -13 ‰ PDB, lo que corrobora la disolución rápida de carbonatos sólidos.

En este caso, también puede considerarse que el CO_2 edáfico y los carbonatos sólidos del suelo son las principales fuentes de carbono en disolución acuosa. Además, hay que considerar un efecto más, puede precipitar calcita. Como en todo cambio de fase, esto provoca un fraccionamiento isotópico de importancia: en la fase sólida se acumularán las fracciones más pesadas, y en el agua habrá un cierto enriquecimiento de las más ligeras (apartado 3.4).

Algunas de las muestras de este grupo presentan valores de ^{13}C más ligeros (por ejemplo, -14.25 ‰ en F09, -15.05 ‰ en F04) que hace sospechar la existencia de un origen adicional de carbono, por oxidación de materia orgánica, lo que implica que localmente puedan producirse procesos redox en cierta extensión.

Esto complica los cálculos, ya que se tienen 4 variables (CO_2 disolviéndose,

carbonatos disolviéndose o precipitando y materia orgánica incorporándose) para explicar la variación de carbono inorgánico al agua y el contenido en ^{13}C observado.

8.1.1. Estabilidad de las especies carbonatadas

En la tabla 8-1 se recogen los resultados del WATEQ4F sobre índices de saturación respecto a fases carbonatadas. También se han incluido los relativos a sulfatos y cloruros.

FASES	G01*	G02	G03	G04	G05	G06	G07	G08	G12
Yeso	-2.45	-2.27	-2.11	-2.12	-2.1	-2.24	-2.24	-1.67	-1.89
Anhidrita	-2.67	-2.59	-2.41	-2.41	-2.4	-2.54	-2.53	-1.99	-2.17
Halita	-7.504	-7.73	-7.48	-7.88	-7.69	-7.67	-7.38	-7.096	-7.48
Aragonito	-0.64	-0.49	-0.01	-0.18	-0.23	-0.28	0.11	-0.01	0.004
Calcita	-0.49	-0.33	0.14	-0.04	-0.08	-0.13	0.26	0.14	0.15
Dolomita	-1.19	-1.13	0.01	-0.37	-0.43	-0.45	0.24	-0.19	-0.01
Magnesita	-1.07	-1.14	-0.48	-0.69	-0.69	-0.67	-0.37	-0.68	-0.52
Estroncianita	-2.08	-1.88	-1.505	-1.85	-1.601	-1.58	-1.3	-1.54	-0.42

(*) cálculos con pH de laboratorio

Tabla 8-1. Índices de saturación de sulfatos, cloruros y carbonatos para las muestras de silicatos con altos contenidos en carbonatos.

Todas las muestras consideradas pueden seguir disolviendo sulfatos y cloruros, a juzgar por los niveles de subsaturación que presentan para estas fases. En cuanto a carbonatos, G01, G02 y G06 muestran condiciones de subsaturación, mientras que el resto ha alcanzado el equilibrio (G04, G05) o incluso la sobresaturación en calcita. Sólo G03, G07 y G12 se encuentran en equilibrio o sobresaturación en dolomita.

En la figura 8-1 se han representado los índices de saturación para la calcita y la dolomita en las muestras de la serie G. Si, en primera aproximación, se considera que estos índices pueden utilizarse como medida del grado de evolución de estas aguas (avance de la reacción de disolución de carbonatos), las muestras G03, G08, G12, y en especial G07 son las más evolucionadas. En estas mismas muestras se aprecia una ligera tendencia a registrar los valores de pH más altos.

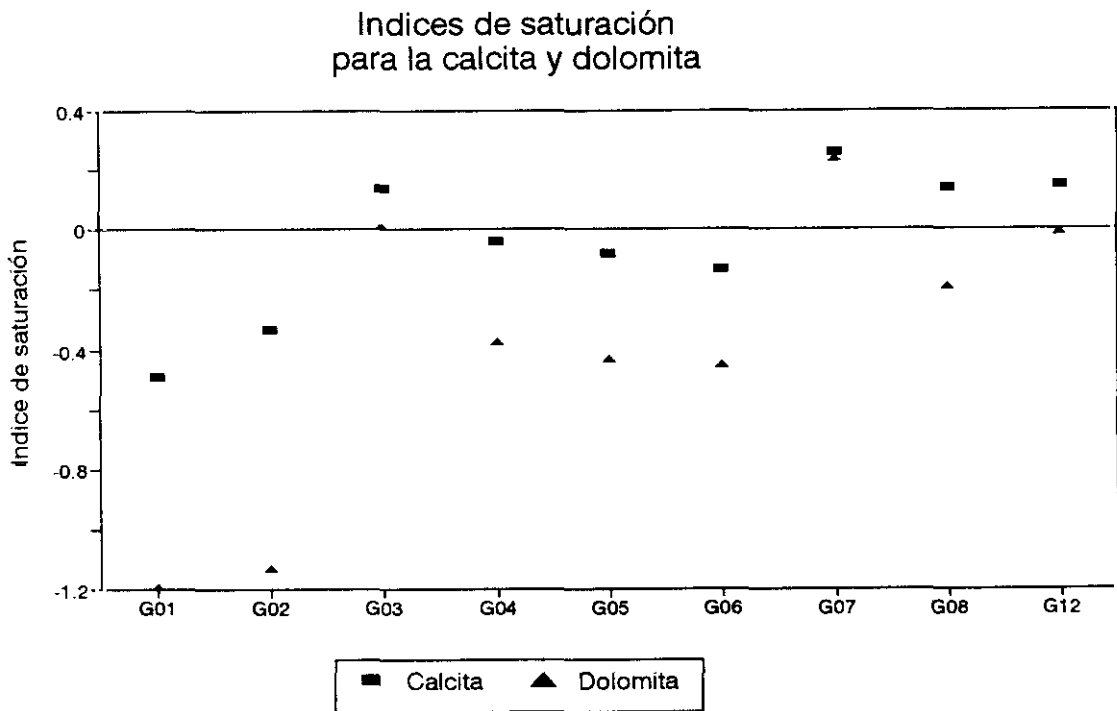


Figura 8-1. Índices de saturación respecto a la calcita y la dolomita para el grupo de aguas de la serie G.

8.1.2. Condiciones de sistema abierto o cerrado al CO₂

El hecho de que la mayor parte de las muestras en estudio se localicen en posiciones de recarga hace pensar que aún pueden estar en conexión con el "almacén" de CO₂ que representa la zona del suelo, es decir, se pueda hablar de condiciones de sistema abierto.

Según los valores listados en la tabla 6-4, las presiones de CO₂ son del orden de 10⁻² bares, excepto para G03 y G07, que son algo inferiores, del orden de 5 a 6 10⁻³ bares, lo que viene a corroborar los rasgos más evolucionados en estas muestras, en las que las condiciones de sistema abierto no son tan netas.

En la representación de la concentración de bicarbonatos frente al pH de la figura 8-2, de nuevo las muestras G03 y G07 se sitúan en las posiciones de mayor evolución en el conjunto de muestras de la serie G, en condiciones de sistema semicerrado al CO₂ (línea curvada). Las muestras de los perfiles F y T crean una considerable dispersión en el diagrama, posiblemente por el hecho de que responden a condiciones diferentes, por ejemplo, en la P_{CO2} inicial adquirida en la zona no saturada o en el porcentaje de carbonatos en los sedimentos.

Llama la atención el hecho de que las muestras G03 y G07 tengan unos rasgos de evolución muy semejantes, a pesar de las diferencias de profundidad de las captaciones a las que corresponde (ver figura 6-3). La temperatura de emergencia de G07, 19.2 °C, es mayor que la de G03, 18.2 °C, lo que hace suponer que en G07 la contribución de los niveles más profundos en el caudal total de bombeo es más importante que en G03. No obstante, se desconoce el perfil litológico y las características constructivas del punto G07.

Este es uno de los problemas más frecuentes al estudiar este tipo de cuencas sedimentarias complejas con pozos en funcionamiento, de los que se desconocen características muy importantes desde el punto de vista hidrogeológico. El análisis de la información química sobre las aguas que explotan se presenta como una alternativa a la hora de dilucidar estos aspectos.

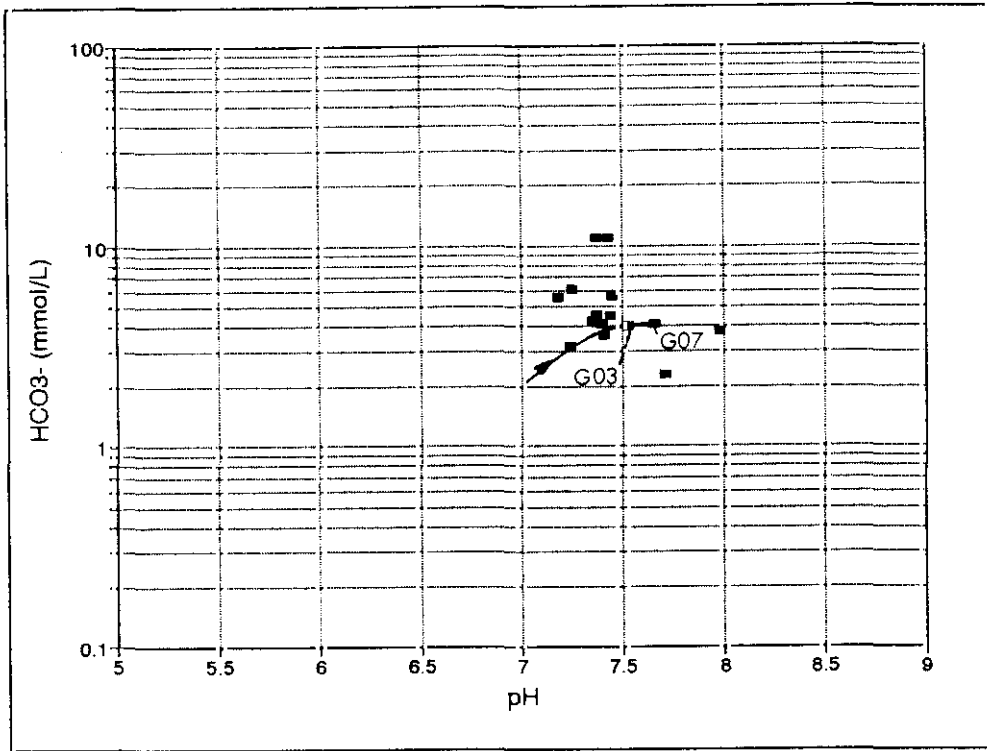


Figura 8-2. Representación bicarbonatos frente a pH

En la figura 8-3 se representan los valores de ^{13}C frente a los de carbono inorgánico disuelto. La gran dispersión de puntos también se debe a las muestras fuera de la serie G, lo que de nuevo parece indicar condiciones no comparables entre sí.

Las muestras de la serie G se sitúan en un rango muy estrecho en los valores de C.I.D., con una variación de aproximadamente 1 mmol/L, mientras que presentan una dispersión mayor en los valores de ^{13}C , superior a una unidad.

Al aumentar el valor de C.I.D. las muestras describen, primero un crecimiento en los valores de ^{13}C , para posteriormente descender rápidamente. En el tramo ascendente se encuentran las muestras G02 y G06, subsaturadas en carbonatos, y con poder de seguir disolviéndolos. El máximo se alcanza en G04, que según sus índices de saturación respecto

a carbonatos, se encuentra en equilibrio con ellos. En el tramo descendente se sitúan G03, G05, G08 (no hay dato para G07), muestras que presentan condiciones de equilibrio o sobresaturación, por lo que pueden haber perdido ya parte de sus isótopos pesados por fraccionamiento isotópico al precipitar calcita.

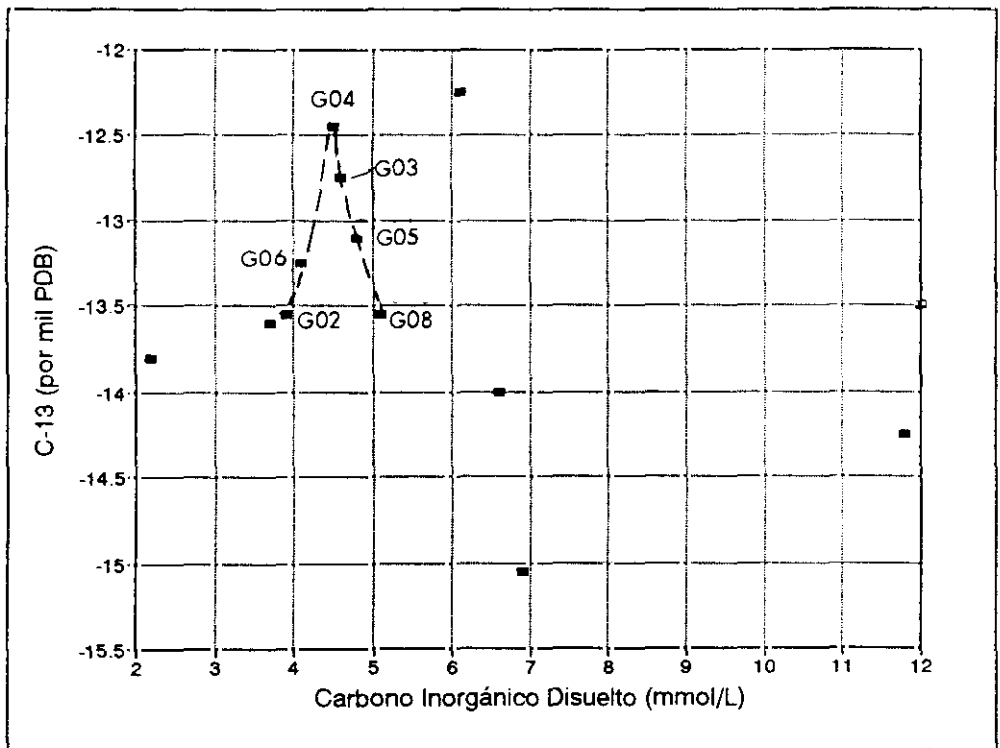


Figura 8-3. Representación ^{13}C frente a Carbono Inorgánico Disuelto (C.I.D.).

8.1.3. Datos de ^{13}C

El sistema carbonatado en estas muestras presenta una mayor complejidad respecto a las consideradas en el capítulo 7, ya que puede existir precipitación de calcita en el medio, así como una cierta contribución de la materia orgánica al carbono en disolución.

Basados en la información isotópica, se han realizado cálculos para determinar globalmente la contribución del CO_2 y los carbonatos sólidos en el total de carbono en disolución. Sólo se han considerado las muestras de la serie G, donde parece que puede ser despreciable la contribución de carbono orgánico. Aun así, hay que tener en cuenta: a) la disolución de CO_2 de la zona del suelo, b) la disolución de carbonatos sólidos, c) la posible precipitación de calcita en algunas muestras, así como los procesos de fraccionamiento isotópico asociados.

Se han planteado como ecuaciones de cálculo, el balance de carbono total así como el de ^{13}C , tomando siempre como término inicial de entrada un agua similar al descrito en la tabla 2-3. Con dos ecuaciones planteadas, sólo se pueden calcular dos incógnitas, la contribución del CO_2 del suelo y la de los carbonatos, en las que se agrupa tanto la disolución como la precipitación.

Se ha tomado un valor de ^{13}C para el CO_2 de la zona edáfica de -25‰ PDB , similar al probable en todo el área debido a la vegetación presente. Los valores de ^{13}C para los carbonatos sólidos del suelo al otro lado del Guadarrama se han considerado próximos a -8‰ (ver apart. 7.1.3.). Se puede pensar en valores algo más pesados en este área, de acuerdo con la gradación de valores registrada en la cuenca. En la tabla 8-2 se resumen los cálculos realizados, en los que se han tomado valores de -8 , -5 y -3‰ PDB para los carbonatos sólidos de los sedimentos.

Al asignar valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -8‰ a los carbonatos de los sedimentos, la contribución de los carbonatos se hace muy grande, superior a la del total de CO_2 incorporado, lo que resulta una incongruencia, ya que por cada mol de carbonato disuelto se requiere 1 mol de CO_2 .

TABLA 8-2. Resultados de los cálculos isotópicos con ^{13}C mediante el programa NETPATH. Contribución de CO_2 y carbonatos sólidos en la composición de las muestras en estudio

VALORES DE $\delta^{13}\text{C}$ EN ‰ PDB Y TRANSFERENCIA DE MASA EN mmol/L

MUESTRAS DE AGUA CONSIDERADAS

RECARGA, R	-7.00
G02	-13.55
G03	-12.75
G04	-12.45
G05	-13.10
G06	-13.25
G08	-13.55

PRIMERA HIPOTESIS

FASES REACTIVAS

CO_2 -25 ‰PDB

Carbonatos -3 ‰PDB

	R a G02	R a G03	R a G04	R a G05	R a G06	R a G08
CO_2	1.70	1.86	1.79	2.05	1.76	2.28
Carbonatos	1.26	1.79	1.83	1.84	1.45	1.89

SEGUNDA HIPOTESIS

FASES REACTIVAS

CO_2 -25 ‰PDB

Carbonatos -5 ‰PDB

	R a G02	R a G03	R a G04	R a G05	R a G06	R a G08
CO_2	1.57	1.69	1.61	1.86	1.62	2.09
Carbonatos	1.39	1.97	2.02	2.03	1.60	2.09

TERCERA HIPOTESIS

FASES REACTIVAS

CO_2 -25 ‰PDB

Carbonatos -8 ‰PDB

	R a G02	R a G03	R a G04	R a G05	R a G06	R a G08
CO_2	1.33	1.34	1.25	1.51	1.34	1.73
Carbonatos	1.63	2.32	2.37	2.39	1.88	2.45

Por esta razón, y según los resultados expuestos en la tabla 8-2 parece más lógico asignar un valor probable de unos -3 ‰PDB a los carbonatos sólidos de los sedimentos en este área concreta.

Según estos mismos resultados, en esta zona, la contribución total de CO₂ en las muestras es superior a la de las aguas del capítulo 7 (1.7 mmol/L frente a 1.3 mmol/L). Es de suponer que el ataque a los carbonatos produce un consumo de CO₂ que rápidamente se restituye en condiciones de sistema abierto, con un aporte adicional de este gas procedente de la zona del suelo.

8.2. EL SISTEMA SILICATADO

En el grupo de aguas en estudio, los análisis de las fases silicatadas son semejantes a los considerados en el capítulo anterior, aunque existe una gradación más o menos acusada hacia un aumento en el porcentaje de arcillas de tipo trioctaédrico hacia el Este (apartado 2.1.2).

Cabe preguntarse, si los contenidos crecientes de magnesio en las fases sólidas, y el mayor porcentaje de carbonatos en los sedimentos, puede influir significativamente en la evolución geoquímica de las aguas subterráneas.

A continuación se realizará una aproximación cualitativa a las características de la interacción entre el agua y las fases silicatadas.

8.2.1. Fases minerales silicatadas

En este punto también son válidos los comentarios realizados en el apartado 7.2.1. A partir de los análisis mineralógicos disponibles se aprecia una gradación en el tipo de arcilla considerado. En los materiales más arcósicos las arcillas son predominantemente aluminicas (tipos dioctaédricos), mientras que hacia el Este, o centro de cuenca, en el dominio de las facies de transición, hay una clara tendencia hacia tipos trioctaédricos.

En el muestreo de fases minerales de superficie que se realizó simultáneamente a la presente investigación, se obtuvieron los resultados que se reflejan en las tablas 5-1, 5-2 y 5-3. Estas fórmulas son las que se han empleado posteriormente en el proceso de modelización cuantitativa. Para el área de los alrededores de Griñón se han considerado las arcillas reconocidas en un afloramiento entre Batres y Griñón (serie 10, "Campo de tiro"), así como las determinadas en un corte de terreno del polígono industrial de Fuenlabrada (serie 13) y en un afloramiento en las proximidades de Pinto (serie 14).

No se dispone de un reconocimiento mineralógico en detalle de las condiciones en profundidad, si bien se acepta un esquema general, tal y como se expresa en la figura 5-4.

8.2.2. Diagramas de estabilidad

A pesar de lo cualitativo de las observaciones realizadas con diagramas de estabilidad, estas son muy útiles a la hora de orientar sobre las posibles relaciones existentes en un sistema silicatado. Las consideraciones generales sobre este tipo de representaciones se han descrito ya en el apartado 7.2.2.

En la figura 8-4 se representan los dominios de estabilidad mineral para el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, según Droubi et al. (1976). La mayor parte de las muestras representadas se apilotonan en un espacio del diagrama muy reducido. De nuevo queda patente la dificultad de que las muestras de agua puedan alcanzar la saturación en anortita (plagioclasa cálcica). En este caso es clara la barrera que representa la saturación en calcita.

Las fases carbonatadas controlan los niveles de calcio en solución, y mantienen el grupo de aguas en estudio en el equilibrio entre el campo de estabilidad de la montmorillonita cálcica y el de la caolinita, por debajo de la línea de saturación que se alcanza con una P_{CO_2} inicial de unos $10^{-2.5}$ bar.

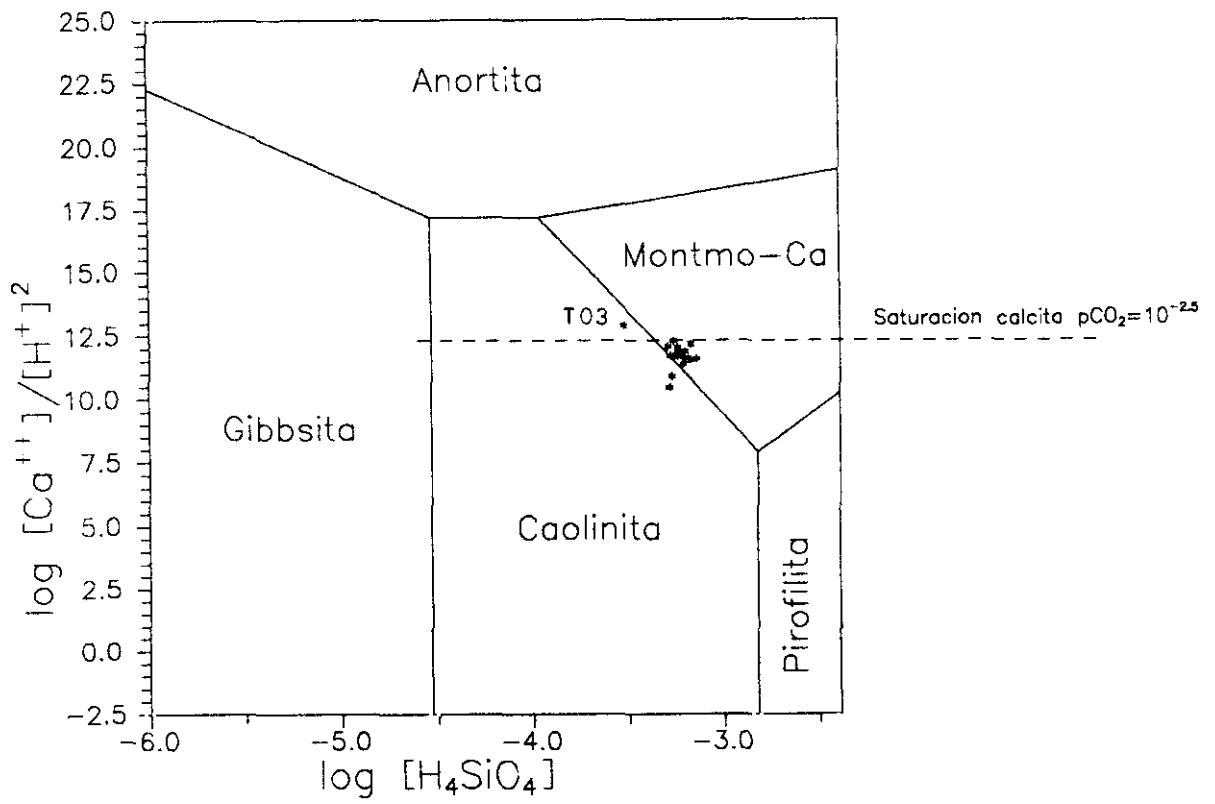


Figura 8-4. Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Hay que mencionar la peculiaridad de T03, que se aleja del comportamiento descrito. También se localiza en la línea frontera entre montmorillonita y caolinita, pero superando la línea de saturación de calcita para P_{CO_2} de $10^{-2.5}$ bar y con menores contenidos en sílice. Como se irá viendo más adelante, esta muestra presenta también otros rasgos diferenciadores desde el punto de vista químico.

El diagrama de actividad iónica para el sistema $Na_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$, según Droubi et al. (1976) se ha representado en la figura 8-5. En este caso, las muestras se localizan en el campo de predominio de la caolinita, si bien, como ya se apuntó en el apartado 7.2.2, podría indicar la "falta" de algún campo de estabilidad en el diagrama, posiblemente un término illítico y/o esmectítico. En este caso, las muestras se encontrarían en equilibrio entre esta fase y la caolinita. No se observa tendencia evolutiva como en el caso de las muestras del capítulo 7.

También se aparta de este comportamiento la muestra T03, con un menor contenido en sílice en disolución, lo que de nuevo abunda en la idea de que esta muestra pueda ser más parecida al grupo del cap.7.

En el diagrama de estabilidad mineral de sistema $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ de Garrels (1984) de la figura 8-6, se aprecia un comportamiento diferente del que se representa en la figura 7-6.

En este caso, los términos illita y montmorillonita no parecen formar una solución sólida única, y la evolución de las aguas en contacto con estas fases sigue la línea de equilibrio illita-montmorillonita hacia el campo de estabilidad del feldespato potásico, y no el camino de las aguas descritas en el capítulo 7 que continuaban en equilibrio con la caolinita hacia el campo de las moscovitas.

Garrels (1984) señala que este patrón evolutivo es posiblemente el que se sigue con más frecuencia en medios naturales. La característica más destacable es posiblemente que el contenido en sílice en solución se mantiene de forma bastante constante, y no desciende de la manera que lo hace el tipo de aguas descrito en el capítulo 7.

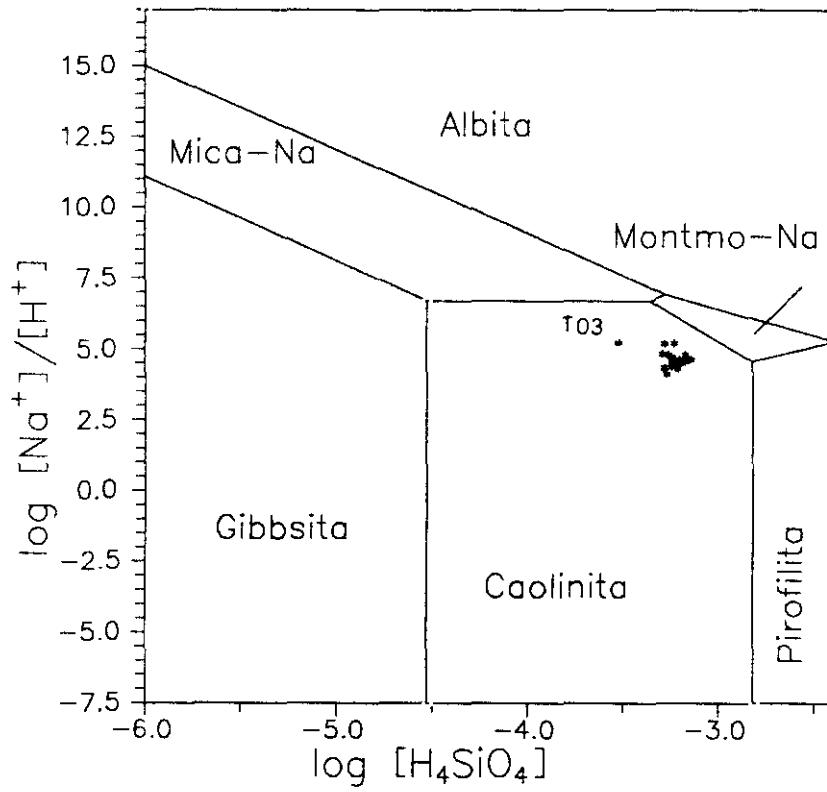


Figura 8-5. Diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

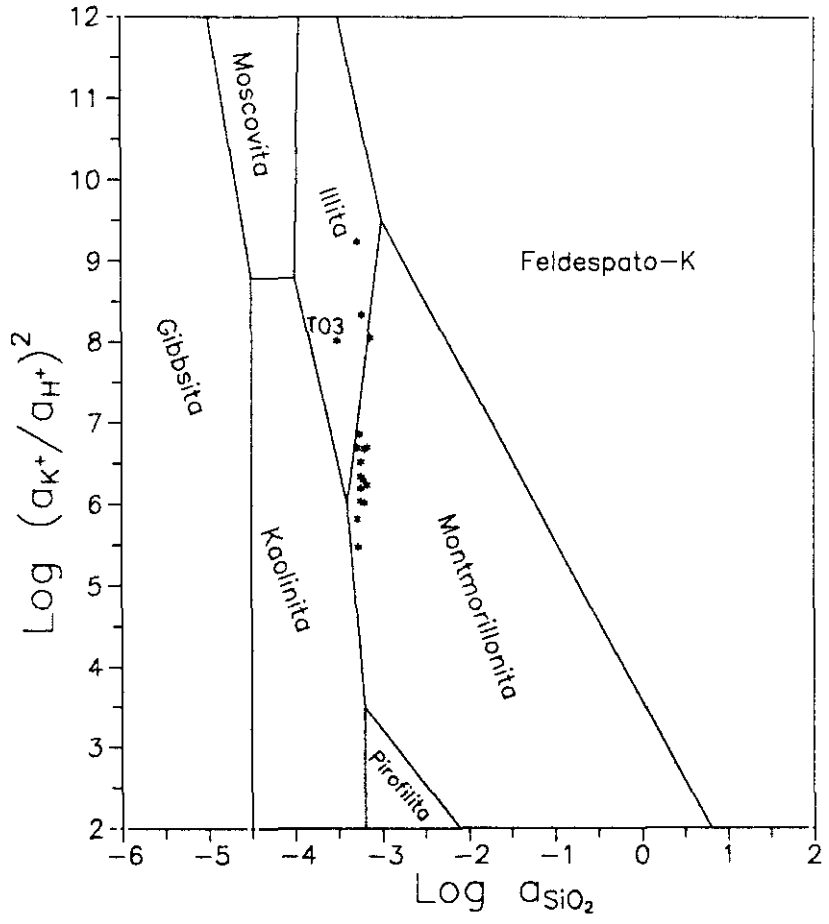


Figura 8-6. Diagrama de estabilidad mineral del sistema K₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O.

En este caso, la existencia de dos fases independientes representa una vía para que la disolución de silicatos pueda llegar a equilibrarse con los feldespatos. Ya no se aprecia la "barrera" reconocida en las muestras del capítulo anterior.

Esta observación puede ser muy útil a la hora de discernir si las aguas de recarga de la zona de Griñón pueden llegar a dar tipos como los observados en las descargas del Guadarrama (puntos G10 y G11). La desconexión entre estas dos clases de agua es patente al examinar la concentración de cloruros y sulfatos en disolución (ambos disminuyen según la línea de flujo), pero también las consideraciones realizadas sobre estos diagramas de estabilidad (comparación de las figuras 7-6 y 8-6).

De nuevo, la muestra T03 se aleja de la uniforme tendencia descrita para el grupo de aguas en estudio y se sitúa en una posición intermedia entre la evolución hacia el equilibrio con el feldespato potásico y hacia la moscovita, lo que podría reflejar mezcla de los dos tipos de aguas identificados.

En la figura 8-7 se muestra el diagrama de actividad iónica para el sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ según Jones y Galán (1988). Las muestras se localizan a lo largo de una línea de contenido de sílice constante, y con proporciones crecientes de magnesio en disolución. Muestras evolucionadas pueden llegar a presentar estados de saturación en talco, y cercanos a paligorskita.

T03 sigue siendo la excepción, mostrando un nivel de sílice inferior y un estado de equilibrio respecto a la paligorskita, arcilla de carácter muy magnésico, lo que la relaciona con las aguas del capítulo 7.

8.2.3. Índices de saturación respecto a fases aluminosilicatadas

De igual manera a lo realizado en el capítulo anterior, se ha procedido al cálculo de índices de saturación de las muestras en estudio respecto algunas fases aluminosilicatadas de interés, mediante el programa WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991).

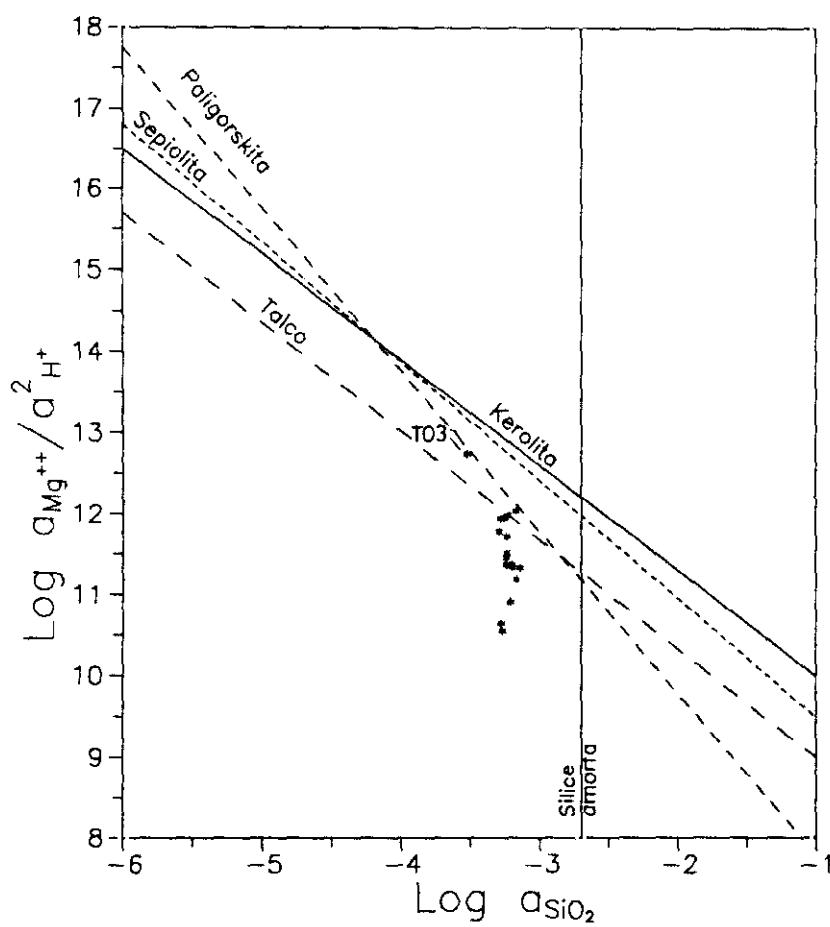


Figura 8-7. Diagrama de estabilidad mineral del sistema MgO-SiO₂-H₂O.

En la tabla 8-3 se han recogido los resultados obtenidos para concentraciones de aluminio en disolución de 10^{-3} y 10^{-4} mg/L, rango que se considera apropiado en el medio de estudio.

En este caso, los niveles de aluminio "reales" en disolución se han estimado a partir de la observación de que las aguas se encuentran en equilibrio con illitas y montmorillonitas, y cercanas al de la caolinita. En la mayoría de las muestras este contenido parece situarse entre los 10^{-3} y 10^{-4} mg/L, intermedio entre los dos considerados.

En todos los casos se aprecian condiciones de subsaturación en albita y anortita, esto es, tendencia a disolverse. Hay que mencionar que los valores para el feldespato potásico en algunos casos se acercan mucho a la saturación, observación que concuerda con lo comentado para los diagramas de estabilidad mineral.

Los índices de saturación respecto al cuarzo, muestran la sobresaturación en todas las muestras consideradas. Las formas no cristalinas de sílice (gel, vidrio) se encuentran en estado de subsaturación, sin que se observe ninguna tendencia de evolución. Estas fases no intervienen en el control de la sílice en la solución acuosa.

Se ha recurrido a información termodinámica complementaria, tal y como se indicó en el apartado 7.2.3, a fin de poder calcular índices de saturación con respecto a fases "reales" reconocidas en la zona. Las fases y las $K_{\text{equilibrio}}$ utilizadas son las de la tabla 7-6. Con estos datos se acudió a la opción del programa PHREEQE para calcular índices de saturación, "LOOK MIN", y obtener los que aparecen en la tabla 8-4.

Hay que hacer la salvedad de que en la muestra G01 se utilizaron valores de pH de laboratorio (la muestra se tomó en depósito de agua), por lo que los resultados no parecen ser muy representativos.

Respecto a las esmectitas Sm-1 y Sm-2, las de carácter más dioctaédricas (más alumínicas), todas las muestras se encuentran en condiciones de sobresaturación, es decir, con tendencia neta a precipitarlas.

Tabla 8-3. Índices de saturación calculados con WATEQ4F para algunas fases aluminosilicatadas.

FASES	[A] mg/L	G01 (*)	G02	G03	G04	G05	G06	G07	G08	G12
Cuarzo		0.73	0.93	0.86	0.86	0.92	0.87	0.83	0.93	1.89
Sílice vidrio		-0.26	-0.09	-0.15	-0.15	-0.10	-0.14	-0.18	-0.09	-0.16
Sílice gel		-0.57	-0.39	-0.45	-0.45	-0.40	-0.44	-0.48	-0.38	-0.46
Sepiolita		-4.57	-4.27	-2.63	-3.24	-3.32	-3.12	-2.13	-3.30	-2.94
Adularia (Fato.-K)	10E-3	-1.16	-0.07	-0.41	-0.56	-0.33	-0.44	-0.48	0.03	-0.50
	10E-4	-2.16	-1.07	-1.40	-1.56	-1.33	-1.44	-1.50	-0.90	-1.50
Albita	10E-3	-2.34	-1.58	-1.61	-1.85	-1.52	-1.69	-1.74	-1.35	-1.70
	10E-4	-3.34	-2.58	-2.60	-2.85	-2.50	-2.60	-2.70	-2.30	-2.70
Anortita	10E-3	-5.62	-5.01	-4.89	-4.99	-4.91	-5.03	-4.95	-4.68	-4.92
	10E-4	-7.60	-7.00	-6.89	-6.99	-6.90	-6.90	-6.90	-6.70	-6.90
Mica-K	10E-3	-1.94	-0.43	-1.32	-1.32	-0.91	-1.16	-1.71	-0.51	-1.36
	10E-4	-4.93	-3.43	-4.30	-4.31	-3.90	-4.10	-4.70	-3.50	-4.30
Clorita	10E-3	-7.64	-7.24	-0.44	-4.82	-5.06	-4.49	-2.39	-5.03	-4.11
	10E-4	-9.64	-9.24	-5.44	-6.82	-7.06	-6.49	-4.39	-7.03	-6.11
Illita	10E-3	-0.56	0.75	0.20	0.16	0.52	0.29	-0.10	0.78	0.13
	10E-4	-2.80	-1.54	-2.10	-2.13	-1.78	-2.00	-2.40	-1.50	-2.10
Caolinita	10E-3	1.07	1.88	1.19	1.35	1.64	1.41	0.81	1.69	1.22
	10E-4	-0.90	-0.10	-0.80	-0.65	-0.36	-0.60	-1.10	-0.30	-0.78
Mont-Ca	10E-3	0.64	1.78	1.04	1.18	1.56	1.24	0.61	1.66	1.05
	10E-4	-1.68	-0.54	-1.29	-1.10	-0.77	-1.10	-1.70	-0.67	-1.30

* Valores obtenidos considerando el pH de laboratorio

Tabla 8-4. Índices de saturación calculados con PHREEQE para algunas esmectitas "reales" en el área de estudio.

FASES	[Al] mg/L	G01*	G02	G03	G04	G05	G06	G07	G08	G12
SM-1	10E-3	2.77	2.51	2.51	2.23	2.52	2.38	2.42	2.80	2.31
	10E-4	1.24	1.59	0.99	0.77	1.30	0.99	0.68	1.66	0.76
SM-2	10E-3	5.27	4.30	4.56	4.01	4.46	4.29	4.43	4.82	4.09
	10E-4	3.56	3.28	2.87	2.40	3.09	2.75	2.50	3.54	2.37
SM-3	10E-3	0.55	-2.23	-0.49	-1.56	-1.27	-1.19	-0.10	-0.95	-1.25
	10E-4	0.20	-2.44	-0.83	-1.89	-1.55	-1.51	-0.49	-1.21	-1.60
SM-4	10E-3	-0.11	-3.10	-1.10	-2.26	-2.02	-1.90	-0.68	-1.73	-1.91
	10E-4	-0.39	-3.28	-1.43	-2.54	-2.25	-2.16	-1.01	-1.95	-2.20
SM-5	10E-3	1.78	-1.87	0.45	-0.86	-0.64	-0.45	1.05	-0.32	-0.43
	10E-4	1.49	-1.94	0.26	-1.03	-0.77	-0.61	0.83	-0.44	-0.62

* Valores obtenidos considerando el pH de laboratorio

En cambio, las esmectitas Sm-3, Sm-4 y Sm-5, de carácter más trioctaédrico (más magnésicas) pueden considerarse inestables, con tendencia a la disolución en todas las muestras consideradas. Hay que destacar que las muestras G03 y G07 presentan condiciones de equilibrio, o incluso sobresaturación en este tipo de arcillas, posiblemente presentes en profundidad (facies de arcillas verdes).

8.3. MODELIZACION DE REACCIONES

Una vez que se han descrito de forma cualitativa las características hidroquímicas más importantes de este grupo de aguas, se procederá a la aplicación de técnicas de cuantificación que permitan definir las reacciones roca-agua que se producen en estas condiciones.

En primer lugar, la información de ^{13}C permite seguir de cerca la evolución del sistema carbonatado, de manera que pueden desecharse las soluciones puramente numéricas que no cumplen los requisitos isotópicos.

La elección de las fases reactivas que intervienen en las reacciones roca-agua es uno de los aspectos más críticos en la modelización, por lo que se requiere una caracterización geológica y mineralógica representativa del sistema hidrológico. Se asume como hipótesis que todos los reactivos y productos verdaderos se encuentran en las fases seleccionadas como probables.

Por otra parte, el estudio de los diagramas de estabilidad mineral y de los índices de saturación respecto a fases aluminosilicatadas ha permitido enfocar con detalle qué reacciones pueden considerarse más probables, y cuáles están prohibidas desde el punto de vista energético.

En este sentido, la disolución de plagioclasas y micas parece estar muy favorecida. Mientras, illitas y montmorillonitas se encuentran "adaptadas" a este ambiente de meteorización, guardando un equilibrio estable entre ellas. Las arcillas de tipo más saponítico no son estables en contacto con las aguas de recarga, tendiendo a la disolución, mientras que

en profundidad, las aguas se equilibran con ellas, llegando a estados de sobresaturación.

A continuación se describe el proceso de cuantificación de reacciones que se ha realizado con ayuda del programa NETPATH (Plummer et al., 1991), que facilita enormemente la búsqueda de combinaciones ajustadas a los requerimientos numéricos de los balances de masas.

Un requisito previo para realizar cálculos de balances de masas es que los puntos considerados como inicial y final estén relacionados por una misma línea de flujo. Esta condición puede verificarse examinando parámetros como el contenido en cloruros o sulfatos (en condiciones en que no existan procesos de reducción de sulfatos), o la evolución del pH, el valor de $\delta^{13}\text{C}$, etc.

En cada una de las soluciones posibles se han realizado los cálculos de destilación Rayleigh para calcular las composiciones finales de ^{13}C , tomando los coeficientes de fraccionamiento de Deines et al. (1974) (ver apartado 3.4).

Como ya se ha comentado en 7.3, la limitación más importante de los cálculos de balance de masas es de tipo matemático. El número de ecuaciones planteadas debe ser igual al número de variables. Es decir, se deben escoger tantas fases reactivas como parámetros químicos en el agua. Esto finalmente se traduce en la existencia de un elevado número de combinaciones posibles que dan cuenta de las variaciones de composición entre dos puntos.

Todas las combinaciones seleccionadas como válidas tienen que cumplir las restricciones de tipo termodinámico definidas por los índices de saturación calculados, así como ajustar con buena aproximación las variaciones de $\delta^{13}\text{C}$.

Por último, mencionar que cualquier combinación lineal de diferentes modelos simples puede ser también una solución válida para el sistema.

8.3.1 Reacciones durante la infiltración

El primer estadio de evolución que se ha procedido a modelizar es el de infiltración. Siguiendo el patrón establecido en el capítulo 7, se ha considerado en primera aproximación, que el agua de entrada al sistema, es decir, el punto inicial, es similar al descrito en la tabla 2-3. El valor de $\delta^{13}\text{C}$ asignado para esta muestra es de unos -7‰PDB , en equilibrio con los valores del CO_2 atmosférico.

De acuerdo con las observaciones cualitativas realizadas anteriormente, las muestras G02, G05 o G06 pueden representar términos de recarga poco evolucionada, por lo que se han escogido como puntos finales en la modelización. Como se aprecia en el corte esquemático de la figura 6-3, la captación G06 se sitúa en la zona más alta, en Griñón, mientras, el manantial G02, aparece en una discontinuidad del relieve, en la localidad de Batres, y G05 se sitúa en una zona intermedia entre los dos anteriores. Se tiene por tanto representación de diversos lugares de recarga dentro del perfil.

En la tabla 8-5 se presenta una lista de las fases consideradas en los balances de masa realizados. De acuerdo con ella, las reacciones que se consideran más probables son:

- la disolución de yeso y halita para explicar la variación de sulfatos y cloruros.
- la disolución de carbonatos sólidos, calcita y dolomita, en condiciones de sistema abierto al CO_2 del suelo, con una P_{parcial} de unos $10^{-2.5}$ bares.

De acuerdo con los resultados obtenidos en 8.1.3, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ para el CO_2 del suelo pueden cifrarse en un -25‰PDB , y para los carbonatos sólidos de los sedimentos en unos -3‰PDB , más pesados que al otro lado del río Guadarrama, donde se considera que pueden estar en unos -8 a -10‰PDB .

CO2 GAS	CO_2
CALCITA	Ca CO_3
DOLOMITA	$\text{Ca Mg (CO}_3)_2$
YESO	$\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
HALITA	Na Cl
ALBITA	$\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$
ANORTITA	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$
FELDESPATO-K	$\text{K Al Si}_3 \text{O}_8$
BIOTITA	$\text{Al Mg}_3 \text{K Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
MOSCOVITA(*)	$\text{K Al}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
CLORITA(*)	$\text{Mg}_5 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
SEPIOLITA	$\text{Mg}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{7.5}(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
SILICE	Si O_2
9A	$\text{Si}_{3.81} \text{Al}_{1.47} \text{Fe}_{0.16} \text{Mg}_{0.71} \text{Ca}_{0.07} \text{Na}_{0.07} \text{K}_{0.14} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
9B	$\text{Si}_{3.84} \text{Al}_{1.54} \text{Fe}_{0.16} \text{Mg}_{0.59} \text{Ca}_{0.09} \text{Na}_{0.08} \text{K}_{0.08} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
10A	$\text{Si}_{3.26} \text{Al}_{2.22} \text{Fe}_{0.45} \text{Mg}_{0.23} \text{Ca}_{0.07} \text{Na}_{0.07} \text{K}_{0.10} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
10B	$\text{Si}_{3.41} \text{Al}_{2.11} \text{Fe}_{0.37} \text{Mg}_{0.25} \text{Ca}_{0.07} \text{Na}_{0.06} \text{K}_{0.09} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
13C	$\text{Si}_{3.48} \text{Al}_{1.62} \text{Fe}_{0.37} \text{Mg}_{0.69} \text{Ca}_{0.06} \text{Na}_{0.13} \text{K}_{0.20} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$
13E	$\text{Si}_{3.44} \text{Al}_{1.71} \text{Fe}_{0.45} \text{Mg}_{0.57} \text{Ca}_{0.04} \text{Na}_{0.19} \text{K}_{0.13} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$

(*) Poco probables en el área de estudio, sólo seleccionadas para estimar una posible influencia en profundidad

Tabla 8-5. Fases consideradas en los balances de masa realizados para cuantificar las reacciones que se producen durante la infiltración.

- la disolución de feldspatos, biotita, sepiolita, etc. como minerales primarios. También se usaron moscovita y clorita con el fin de estimar su posible influencia en profundidad.
- la formación de arcillas de tipo esmectítico como las reconocidas en el área de estudio (ver apartado 8.2.1). Se han escogido las fases descritas en Fuenlabrada (arcillas de la serie 13) y en las proximidades de Batres (series 9 y 10).

No se ha considerado que los términos de illitas y montmorillonitas puedan intervenir en la reacción, ya que las aguas se encuentran en equilibrio entre ellas. Sí se puede pensar en la precipitación de caolinita, pero cantidades despreciables, como sugieren los índices de saturación calculados (en condiciones de ligera sobresaturación).

- la precipitación o disolución de sílice, ya que ambas posibilidades son posibles, dependiendo de la fase considerada, cristalina (precipitación de cuarzo) o amorfa (en disolución).
- la posibilidad de que se produzcan reacciones de cambio catiónico, reteniendo calcio y liberando sodio en el seno de las arcillas.

Los resultados obtenidos para el camino entre R, término inicial de entrada, y G02 se muestran en la tabla 8-6. En la tabla 8-7 se contemplan los resultados en el caso de considerar G05 como punto final de la modelización, y en la tabla 8-8, para G06. Se han seleccionado los modelos con mejor ajuste en los valores de ^{13}C .

El aumento de sulfatos y cloruros entre R y los puntos de recarga considerados puede explicarse considerando la disolución de pequeñas cantidades de halita, aproximadamente de 0.5 mmol/L y de yeso, de 0.2 a 0.3 mmol/L, cantidades ligeramente superiores a los valores encontrados para las muestras del capítulo 7 (0.2 y 0.01 mmol/L respectivamente).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
CO2	1.71	1.68	1.70	1.71	1.70	2.14	1.67	1.66	1.69	1.67	1.76	1.79	2.10	2.35	1.69	1.84
CALCITA				0.005		0.46				0.02	0.05	0.12	0.43	0.61	0.29	0.87
DOLOMITA	0.62	0.64	0.63	0.62	0.63	0.18	0.65	0.65	0.63	0.64	0.57	0.52	0.21		0.48	0.12
YESO	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
HALITA	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
ALBITA	0.88	0.85	0.85	0.86	0.88	0.85	0.82	0.81	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.51	
ANORTITA	0.003						0.01									
FELDESPATO K	0.13	0.15	0.16	0.13	0.13		0.10	0.11	0.15	0.10	0.15	0.10			0.10	
BIOTITA		0.03				0.18		0.03					0.10	0.15		0.08
SEPIOLITA			0.05						0.06		0.10	0.06	0.06	0.17		
SiO2	-0.39	-0.28	-0.40	-0.40	-0.39	-0.28	0.17	0.21	0.07	0.13				-0.15		0.55
13C		-0.64	-0.65		-0.04	-0.64										0.04
13E	-0.59			-0.59	-0.55											
9A								-0.65	-0.67		-0.67			-0.69	-0.35	
9B							-0.61			-0.59		-0.61	-0.61			
CAMBIO															0.16	0.38

Tabla 8-6. Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra G02. Valores en mmol/L.

	1	2	3	4	5	6
CO2	2.18	2.28	2.19	2.19	2.19	2.24
CALCITA						0.55
DOLOMITA	0.86	0.81	0.84	0.84	0.85	0.55
YESO	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
HALITA	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
ALBITA	0.58	0.63	0.61	0.61	0.61	
ANORTITA		0.04				
FELDESPATO K	0.08	0.08	0.10	0.10	0.10	0.02
BIOTITA			0.0002			
SEPIOLITA					0.0001	
SiO2	0.34			0.0006		0.50
9A	-0.44					
13C			-0.44	-0.44	-0.44	-0.01
13E		-0.46				
CAMBIO	0.23	0.23	0.23	0.25	0.23	0.51

Tabla 8-7. Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra G05. Valores en mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7
CO2	1.87	1.78	1.81	1.84	1.99	1.75	1.78
CALCITA					0.12		0.33
DOLOMITA	0.67	0.73	0.70	0.68	0.55	0.73	0.55
YESO	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
HALITA	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
ALBITA	0.51	0.37	0.43	0.45	0.51		
ANORTITA						0.18	
FELDESPATO K	0.04	0.07	0.05	0.08		0.07	0.02
BIOTITA	0.02				0.06		
SEPIOLITA				0.05			
SiO2		0.19	0.08			0.92	0.54
13C		-0.27		-0.33		-0.27	-0.01
13E	-0.33		-0.28		-0.33		
CAMBIO	0.17	0.23	0.21	0.19	0.17	0.41	0.40

Tabla 8-8. Posibles modelos de transferencia de masa entre R, término de recarga, y la muestra G06. Valores en mmol/L.

En cuanto al sistema carbonatado, se produce una disolución de entre 1.7 y 2.2 mmol/L de CO₂, así como de cantidades entre 0.6 y 0.8 mmol/L de carbonatos sólidos. Estos aportes son significativamente superiores a los registrados en las muestras de recarga localizadas en áreas de silicatos con bajos contenidos en carbonatos (cap. 7).

Es lógico pensar en que una disolución de carbonatos en condiciones de sistema abierto al CO₂ provoque la entrada de nuevos aportes de CO₂ para restablecer el equilibrio de presiones entre el agua y la atmósfera del suelo. Esto supone un aumento del C.I.D en las muestras. El fenómeno globalmente condiciona la entrada de aguas con mayor agresividad (acidez) para el ataque de minerales.

Un rasgo destacable en los resultados obtenidos es que los mejores ajustes para los valores de ¹³C se consiguen considerando que el principal carbonato presente es de tipo dolomítico, lo que coincide con las observaciones mineralógicas (Domínguez Díaz, 1994).

Respecto a la disolución de silicatos primarios, la albita es la fase que se disuelve en mayor medida, entre 0.3 y 0.8 mmol/L. El resultado es similar al obtenido para las muestras estudiadas en el capítulo 7, aunque en este último caso los coeficientes eran algo mayores. Otros silicatos primarios como anortita, feldespato potásico, biotita o sepiolita entran en la reacción, pero con aportaciones más pequeñas.

La formación de 0.3 a 0.6 mmol/l de tipos esmectíticos (series 9, de Batres y 13, de Fuenlabrada) ajusta el cambio de masa requerido. Se trata de arcillas de carácter híbrido di-trioctaédrico. Hay que señalar que no se lograron ajustar balances aceptables considerando las fases de la serie 10, de carácter muy alumínico, recogidas entre Batres y Griñón.

Para lograr un balance completo, los modelos consideran la disolución/precipitación de pequeñas cantidades de sílice (alrededor de 0.1 mmol/L), así como de moderados cambios catiónicos (entre 0.2 y 0.4 mmol/L).

8.3.2. Reacciones en recarga más evolucionada

El segundo paso que se ha procedido a modelizar compara aguas subterráneas en posiciones de recarga y características geoquímicas de escasa evolución con muestras en las que se aprecia un progreso hacia estados más avanzados según la línea de flujo. Los puntos finales a los que se alude son el G03 y G07, localizados en las inmediaciones de Griñón. Como punto inicial de la comparación se ha tomado el punto G06, cercano a ambos (ver figura 6-3).

En las tablas 8-9 y 8-10 se reúnen los resultados de mejor ajuste de valores de ^{13}C obtenidos al considerar los caminos de G06 a G03 y de G06 a G07, respectivamente.

Las variaciones de cloruros son moderadas, de 0.2 a 0.5 mmol/L, mientras que los sulfatos se mantienen en el mismo orden de magnitud. Entre G06 y G03 se necesita considerar un aporte de 0.03 mmol/L de yeso. En contraste hay un descenso de 0.05 mmol/L entre G06 y G07, lo que invalidaría la hipótesis de relación entre ellos. No obstante, la pérdida es muy pequeña, y en principio podría considerarse dentro de los límites que pueden deberse a errores analíticos.

Se aprecia que el aporte de CO_2 entre los puntos considerados es muy pequeño (0.1 y 0.02 mmol/L), de acuerdo con las variaciones en los valores de $\delta^{13}\text{C}$, es decir, el sistema ya no puede considerarse totalmente abierto al CO_2 , aunque puede aún recibir un pequeño aporte de este gas por difusión desde la zona del suelo.

Los ajustes realizados indican que el aporte de dolomía no es tan acusado como en la modelización de los procesos de infiltración.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CO2	0.23	0.23	0.08	0.12	0.06	0.15	0.17	0.14	0.15	0.093	0.19
CALCITA			0.25	0.29	0.29	0.30	0.27	0.31		0.23	0.25
DOLOMITA	0.11	0.11	0.05	0.02	0.05				0.15	0.06	
YESO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
HALITA	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
ALBITA	0.13	0.13	0.12	0.12		0.12			0.15	0.126	0.13
ANORTITA	0.21	0.21			0.02		0.09	0.06	0.19	0.02	0.05
FELDESPATO K	0.03	0.03	0.01		0.01	0.01	0.01				
BIOTITA				0.01				0.011	0.03	0.02	0.03
SEPIOLITA						0.03	0.03	0.01			0.04
SiO2	0.02		-0.21	-0.21		-0.26			0.46		
9A										-0.13	-0.19
9B									-0.36		
10A		-0.07	-0.06	-0.06	-0.025			-0.05			
10B	-0.28	-0.20				-0.07	-0.09				
CAMBIO					0.06		0.06	0.06			

Tabla 8-9. Posibles modelos de transferencia de masa entre las muestras G06 y G03. Valores en mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CO2	0.05	0.01	0.03	0.01	0.05				
CALCITA	0.13	0.16	0.11	0.13	0.13	0.17	0.16	0.17	0.18
DOLOMITA			0.01	0.01		0.005	0.005		
YESO	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05
HALITA	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
ALBITA	0.08					0.03		0.02	
ANORTITA	0.03	0.02	0.06	0.04	0.06		0.17		0.01
FELDESPATO K		0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
BIOTITA					0.005			0.001	
SEPIOLITA		0.02							0.002
SiO2						-0.10	-0.03	-0.08	-0.04
9A		0.05							
9B	-0.1								
10A			-0.06		-0.06	-0.02		-0.016	
10B				-0.05			-0.02		-0.01
CAMBIO	-0.20	-0.16	-0.16	-0.16	-0.16	-0.18	-0.16	-0.17	-0.16

Tabla 8-10. Posibles modelos de transferencia de masa entre las muestras G06 y G07. Valores en mmol/L.

Según estas tablas, la albita sigue siendo el silicato que más contribuye a la mineralización total de las muestras, en cantidades iguales o inferiores a 0.1 mmol/L. De nuevo, la contribución de otros silicatos como anortita, feldespato potásico, biotita o sepiolita es minoritaria, según los coeficientes estequiométricos calculados.

La precipitación de arcillas se cifra entre 0.4 y 0.1 mmol/L. La mayor parte de los balances indican que prioritariamente se forman esmectitas con altos porcentajes de magnesio (trioctaédricas), así los coeficientes para la serie 9 son superiores a los de la serie 10, muy alumínicos.

Como siempre, el ajuste de pequeños excesos o defectos de sílice en agua se consigue precipitando o disolviendo SiO_2 . El papel de los procesos de cambio en estos casos es irrelevante. Entre G06 y G03, se calcula en unos 0.06 mmol/L, mientras que entre G06 y G07 los resultados consideran que el cambio se produce a la inversa, reteniendo sodio y liberando calcio, lo que es una incoherencia con el resto de modelos generados. Estas soluciones invalidan la suposición de relación entre los puntos modelizados.

En la tabla 8-11 se recogen los resultados de la modelización tentativa realizada entre G07 y G03. Aunque según su situación en el sistema hidrogeológico, es un camino de reacción ilógico, las observaciones geoquímicas podrían indicar que ambas muestras se encuentran en un proceso evolutivo semejante. Sin embargo, los resultados muestran diversas incongruencias.

Aunque hay un aumento de cloruros de 0.3 mmol/L, los sulfatos disminuyen en 0.08 mmol/L, lo que cuestiona su relación en la misma línea de flujo. En este caso, el aporte de CO_2 sería nulo, mientras que se produce una precipitación de 0.27 mmol/L de calcita para explicar la variación de los valores de ^{13}C . Sólo se necesitaría considerar pequeños aportes de silicatos primarios, fundamentalmente albita y la precipitación de esmectitas de las series 9 o 10 para explicar las variaciones de iones en disolución.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CO2	0.05	0.07	0.07	0.05	0.02	0.004	0.004	0.02				
CALCITA	-0.32	-0.34	-0.34	-0.32	-0.29	-0.27	-0.27	-0.29	-0.27	-0.27	-0.27	-0.27
YESO	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08
HALITA	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
ALBITA	0.07	0.37			0.19	0.16	0.23		0.16	0.1	0.21	
ANORTITA	0.12		0.18	0.16	0.04	0.04		0.13	0.03	0.05		0.1
FELDESPATO K	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03				0.003	0.03	0.018	0.03
BIOTITA						0.019	0.019	0.034	0.03			
SEPIOLITA										0.04	0.02	0.03
SiO2		-0.63	0.12	0.15			-0.15	0.38			-0.19	0.2
9A					-0.20			-0.20	-0.17	-0.16		-0.16
9B						-0.17	-0.17				-0.15	
10A		-0.18	-0.18									
10B	-0.16			-0.16								
CAMBIO	-0.25	-0.40	-0.21	-0.21	-0.31	-0.29	-0.33		-0.29	-0.27	-0.32	-0.21

Tabla 8-11. Posibles modelos de transferencia de masa entre las muestras G03 y G07. Valores en mmol/L.

Pero para conseguir un ajuste total se requiere un cambio catiónico de 0.2 mmol/L, pero de signo contrario, es decir, retención de sodio y liberación de calcio, lo que no tiene sentido geoquímico en el sistema que se está estudiando. Estas consideraciones parecen indicar la sensibilidad de las técnicas de balance de masas para detectar hipótesis poco verosímiles.

8.4. RESUMEN

Los materiales silicatados arcósicos de muy bajo contenido en carbonatos van progresando hacia facies cada vez con mayor influencia de carbonatos y arcillas magnésicas hacia el Sureste. En este capítulo se han estudiado la naturaleza de las aguas subterráneas que se originan en medios fundamentalmente silicatados, pero en los que la presencia de carbonatos en los sedimentos es mayor.

Son aguas que se caracterizan por su mayor mineralización respecto al grupo estudiado en el capítulo 7. La incorporación de carbono inorgánico en la solución produce la saturación en carbonatos y la posibilidad de que precipite calcita desde momentos muy tempranos en la recarga.

A pesar de tener una representación mayor de muestras de recarga en este grupo de aguas, se aprecian indicios de que al aumentar la penetración de los flujos en el acuífero, el sistema tiende a "cerrarse" a la entrada de nuevo CO₂.

Por la información de ¹³C, la disolución de CO₂ y carbonatos sigue siendo la vía más importante de incorporación de carbono a la solución. La dolomita parece ser el carbonato más frecuente en el área estudiada.

Las reacciones agua-silicatos son relevantes en la evolución geoquímica de este tipo de aguas. La disolución de feldespatos, biotita, y pequeñas cantidades de fases muy magnésicas (sepiolita) está energéticamente muy favorecida.

Las illitas y esmectitas de carácter dioctaédrico (aunque con proporciones de magnesio en posiciones octaédricas) parecen ser bastante estables en este medio. En contraste a lo comentado en el capítulo 7, en este caso, illitas y montmorillonitas no forman una solución sólida única, sino que son fases discretas, lo que hace que estas aguas puedan llegar a equilibrarse con feldespatos.

En la tabla 8-12 se realiza un resumen de los resultados cuantitativos obtenidos por balances de masa.

Tabla 8-12. Resumen de reacciones para las muestras de agua subterránea en silicatos con altos contenidos en carbonatos.

Valores en mmol/L.

Procesos durante la infiltración	Procesos en recarga más evolucionada
Cloruros aumentan unos 0.5 Sulfatos, aumento entre 0.2 y 0.3.	cloruros aumentan entre 0.2 y 0.5 aumento despreciable de sulfatos
Entrada de CO ₂ entre 1.7 y 2 Dolomita importante frente a calcita. Disolución de carbonatos totales entre 0.6 y 0.8	Condiciones semicerradas al CO ₂ Calcita puede precipitar. Aumento total de carbonatos entre 0.1 y 0.3
Disolución de albita, entre 0.4 y 0.8	Disolución de albita, entre 0.1 y 0.3
Anortita y feldespato potásico en muy pequeños porcentajes.	Anortita y feldespato potásico en muy pequeños porcentajes.
Sepiolita y/o biotita como fuente de Mg, en pequeñas proporciones	Sepiolita y/o biotita como fuente de Mg, en pequeñas proporciones
Precipitación de entre 0.3 y 0.6 mmol/L de arcillas "reales" fundamentalmente dioctaédricas, con porcentajes de tri.	Precipitación de entre 0.1 y 0.3 mmol/L de arcillas "reales" con más carácter trioctaédrico
Sílice precipita o se disuelve para ajustar el balance	Sílice precipita o se disuelve para ajustar el balance
Cambio catiónico pequeño, 0.1-0.4	Cambio catiónico despreciable.

9. REACCIONES ROCA-AGUA EN FACIES MUY MAGNÉSICAS Y/O CON INFLUENCIA DE YESOS

En los capítulos 7 y 8 se ha realizado una descripción de las reacciones que pueden estar teniendo lugar en los materiales arcósicos distales con mayor o menor contenido en carbonatos sólidos. El presente capítulo está enfocado al análisis de las características químicas de las aguas subterráneas que aparecen asociadas con materiales de transición muy magnésicos, y donde es frecuente percibir la influencia de yesos (materiales de precipitación química que conforman las facies centrales de la cuenca).

Las muestras a las que se hace referencia pertenecen a las series T, entre Griñón y Pinto, y en menor medida a la serie F (ver figuras 6-4 y 6-5).

A grandes rasgos, se pueden reconocer tres grupos de aguas. Por un lado, los tipos sulfatados cálcicos que se reúnen en el diagrama de la figura 6-20, donde se incluyen las muestras T01, T06, T07, F11 y F12. Un segundo grupo de tipos bicarbonatados magnésicos, caso de las muestras T10, T11 y T12, se representan en el diagrama de la figura 6-21. Por último, un tercero reuniría un par de muestras de carácter sulfatado/bicarbonatado magnésico, las denominadas T13 y F05, incluidas en la figura 6-22.

Los materiales arcillosos a los que se asocian corresponden a situaciones intermedias entre borde de lago y abanico aluvial distal. Mineralógicamente, poseen un gran contenido en magnesio, describiéndose abundancia de saponitas, sepiolitas o stevensitas. Localmente, el carácter sulfatado cálcico de las aguas indica la presencia de lentejones aislados de yesos en profundidad, como en el caso de T01, en Griñón, o de las descargas cercanas al río Tajo, F11 y F12.

Desde el punto de vista hidrogeológico, su permeabilidad es baja, lo que a su vez tiene repercusiones en múltiples aspectos. La heterogeneidad de materiales debido a la presencia de la facies de arcillas verdes y lentejones de yesos complica la definición correcta de las direcciones de flujo.

Por otra parte, las lentas velocidades de flujo influyen en el proceso de infiltración. Las aguas de entrada al sistema hidrogeológico podrían estar más evaporadas, lo que se refleja en su mineralización global, así como en los pesados valores de ^{18}O .

La dificultad de renovación del agua dentro de las propias captaciones ocasiona que sean muy vulnerables frente a procesos de contaminación. En las muestras en estudio se han registrado concentraciones de nitratos elevadas (entre 24 y 265 mg/L). También en algún caso, puede darse un comportamiento tipo aljibe en pozos abiertos de gran diámetro, donde se almacenan aguas de lluvia.

Estos hechos, así como la heterogeneidad litológica en el área se refleja en una gran diversidad de tipos hidroquímicos. Sondeos muy próximos geográficamente pueden registrar características muy diferentes, como se puede observar en el perfil de la figura 6-4.

Todas estas consideraciones indican la complejidad que posee el análisis de las reacciones roca-agua que se producen, y las limitaciones que habrá que considerar a lo largo de la interpretación realizada. La utilización de diversas técnicas tanto descriptivas como numéricas tratarán de decidir el tipo de procesos que se están produciendo en el propio acuífero y en qué extensión lo hacen.

En cuanto a otras consideraciones prácticas, muchas de las muestras en estudio no poseen una información hidroquímica completa. En T10 sólo se pudo tomar la muestra en depósito, por lo que no se realizaron medidas en campo. También diversos problemas durante el transporte y en el laboratorio de análisis, han hecho que se carezca de información sobre ^{13}C en las muestras T10, T11, T12 y T13.

9.1. EL SISTEMA CARBONATADO

En general, las aguas estudiadas en este capítulo se caracterizan por una mineralización elevada. Se aprecia también una tendencia a elevados valores en C.I.D.

Como puede verse en las tablas 6-5 y 6-6, en el grupo de aguas sulfatadas cálcicas, desde 1 mmol/L que se registra en la captación T07 (de muy ligera mineralización) se llega a 6.8 mmol/L en F12. Así también el grupo bicarbonatado magnésico presenta valores entre 6 y 7 mmol/L, y en el más mineralizado, de las aguas sulfatadas magnésicas se alcanzan los 10 mmol/L en T13. Estos rangos son notablemente superiores a los comentados en los capítulos 7 y 8 (máximos de 5 mmol/L).

Como se comentará más adelante, se registra una cierta tendencia a que la evolución del sistema carbonatado se realice en condiciones de sistema abierto al CO₂ del suelo, aunque se aprecian casos en los que la apertura no es total. Los valores de P_{CO2} en algunas muestras son altos, del orden de 10^{-1.6} a 10⁻² bares, reflejo de su buena conexión con el suelo.

Por su parte la disolución de carbonatos se produce rápidamente en estas condiciones de acidez, alcanzándose la saturación en carbonatos con relativa facilidad. El consumo del CO₂ gastado en el proceso se repone con nuevos aportes procedentes del suelo. De esta manera se consiguen elevados valores de carbono inorgánico en disolución.

Como se ha comentado, la información relativa a ¹³C no es completa para todo el grupo de aguas. Entre los datos de los que se dispone, los valores más pesados corresponden a la serie F, y los más ligeros a la T. Además del gradiente isotópico regional que existe en la cuenca, ya comentado en anteriores ocasiones, en esta última serie puede que también en algún caso haya entrada de ¹³C de una fuente más ligera, materia orgánica en oxidación.

Esto complica los cálculos realizados con ayuda del ¹³C, ya que implica considerar la posibilidad de múltiples fuentes de carbono inorgánico en solución: CO₂ disolviéndose, carbonatos que pueden disolverse o precipitar, y aporte de materia orgánica.

9.1.1. Estabilidad de las especies carbonatadas

En la tabla 9-1 se exponen los resultados obtenidos por medio del programa WATEQ4F sobre índices de saturación de fases carbonatadas para el grupo de aguas estudiado. También se incluyen los resultados para sulfatos y cloruros.

FASES	T01	T06	T07	F11	F12	T10	T11	T12	T13	F05
Yeso	-0.58	-2.26	-2.18	-0.92	-0.60	-1.62	-1.84	-1.85	-0.39	-1.50
Anhidrita	-0.90	-2.59	-2.43	-1.31	-0.89	-1.84	-2.15	-2.17	-0.70	-1.81
Halita	-6.38	-7.75	-8.18	-6.56	-6.26	-7.80	-7.38	-7.60	-6.65	-6.79
Aragonito	0.75	-0.79	-1.80	-0.24	0.01	-0.33	-0.27	-0.09	0.40	0.17
Calcita	0.90	-0.64	-1.66	-0.08	0.16	-0.19	-0.42	0.05	0.55	0.31
Dolomita	1.34	-1.69	-3.46	-0.64	0.24	-0.11	1.31	0.63	1.48	1.30
Magnesita	0.10	-1.38	-2.16	-0.88	-0.27	-0.29	0.54	0.23	0.59	0.64
Estroncianita	-0.71	-2.34	-3.24	-1.74	-1.33	-1.72	-0.81	-1.32	-1.02	-0.89

Tabla 9-1. Índices de saturación de sulfatos, cloruros y carbonatos para las muestras en estudio.

Incluso la muestra más mineralizada de todas y de carácter sulfatado cálcico, la T13, aún no ha alcanzado la saturación en yeso, por lo que puede seguir disolviéndolo. En cuanto a la halita, el nivel de subsaturación es elevado en todas las muestras y su disolución puede continuar. La elevada solubilidad de las fases sulfatadas y cloruradas hace que la saturación se alcance en condiciones extremas, con muy elevadas salinidades.

Es interesante destacar la información proporcionada por los índices de saturación en carbonatos. En la serie de muestras sulfatadas cálcicas, se aprecian condiciones de subsaturación en carbonatos para T06 y T07, escasamente mineralizadas, mientras que el resto de muestras, se encuentran en equilibrio o sobresaturadas en calcita. F12 y T01 también se encuentran saturadas en dolomita.

Por su parte, las tres muestras de tipo bicarbonatado magnésico presentan índices de saturación mayores respecto a la dolomita que a la calcita, como consecuencia del elevado

contenido en magnesio que presentan. Las muestras F05 y T13 están sobresaturadas en calcita, dolomita y magnesita.

En la figura 9-1 se ha representado gráficamente la información descrita.

9.1.2. Condiciones de sistema abierto o cerrado al CO₂

Ya se han adelantado algunas observaciones sobre el tipo de condiciones existentes en estas aguas respecto al sistema carbonatado.

La mayor parte de las aguas reflejan una buena conexión con la zona edáfica. En el grupo de aguas sulfatadas cálcicas, las presiones de CO₂ en las aguas superan el valor de 10⁻² bares, lo que también se refleja en unos pHs con tendencia ligera a la acidez. Puede que en algún caso estas características estén relacionadas con una mayor entrada de carbono en disolución debida a la oxidación de carbono orgánico.

T01 se desvía de este comportamiento, mostrando un pH alto y una P_{CO2} baja, posiblemente en relación con su mayor grado de mineralización.

En las muestras bicarbonatadas magnésicas, los pHs son más elevados, y las P_{CO2} se sitúan en unos 10⁻² bares. Hay que mencionar que no se dispone de medidas de campo para la muestra T10, por lo que hay que tomar con precaución los cálculos realizados en base a los valores de pH de laboratorio. El par de aguas de tipo sulfatado/bicarbonatado magnésico también siguen una tendencia similar a ésta.

En la figura 9-2 se ha representado el valor de bicarbonatos frente al pH, con objeto de poder tener una representación de la evolución de las condiciones respecto al sistema carbonatado. Se distingue una tendencia bastante lineal hasta que se alcanza la saturación en carbonatos. La dispersión de valores refleja diferentes valores de P_{CO2} de entrada. Los procesos de contaminación también pueden actuar modificando parcialmente estos valores.

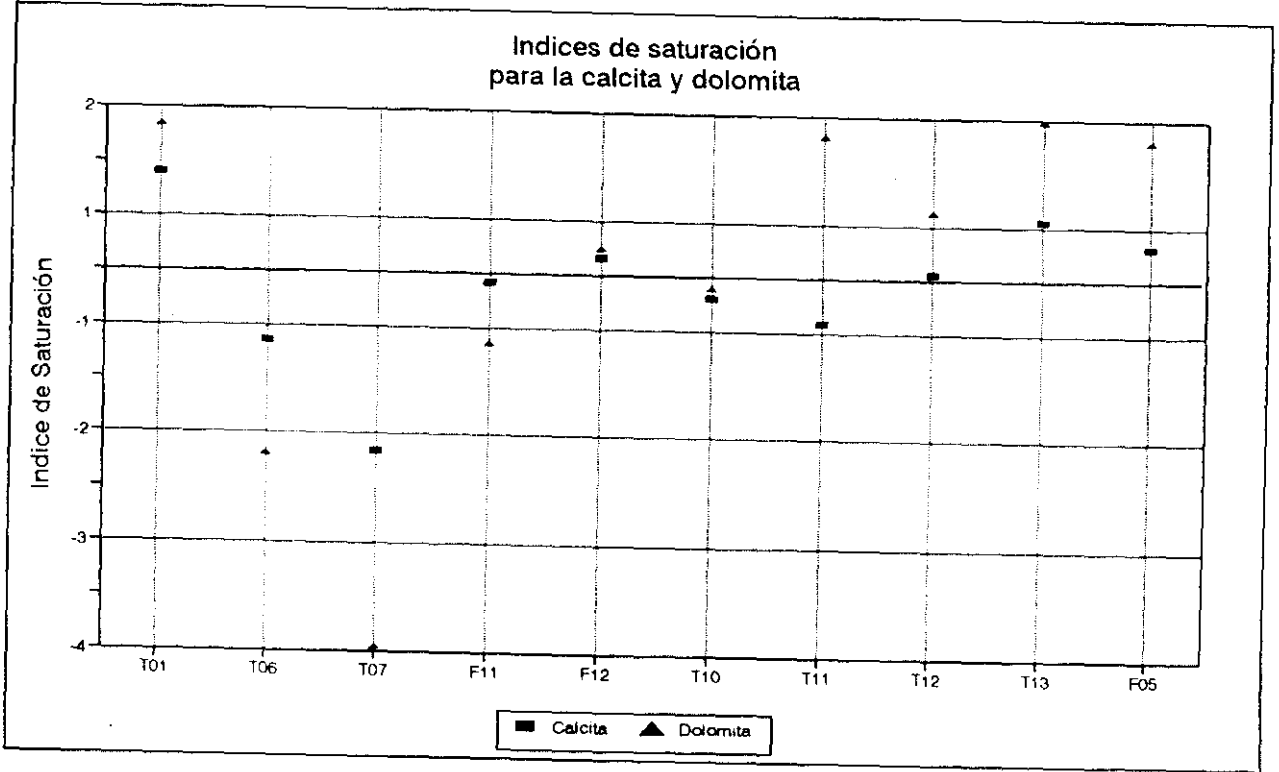


Figura 9-1. Indices de saturación respecto a la calcita y la dolomita para el grupo de aguas estudiadas.

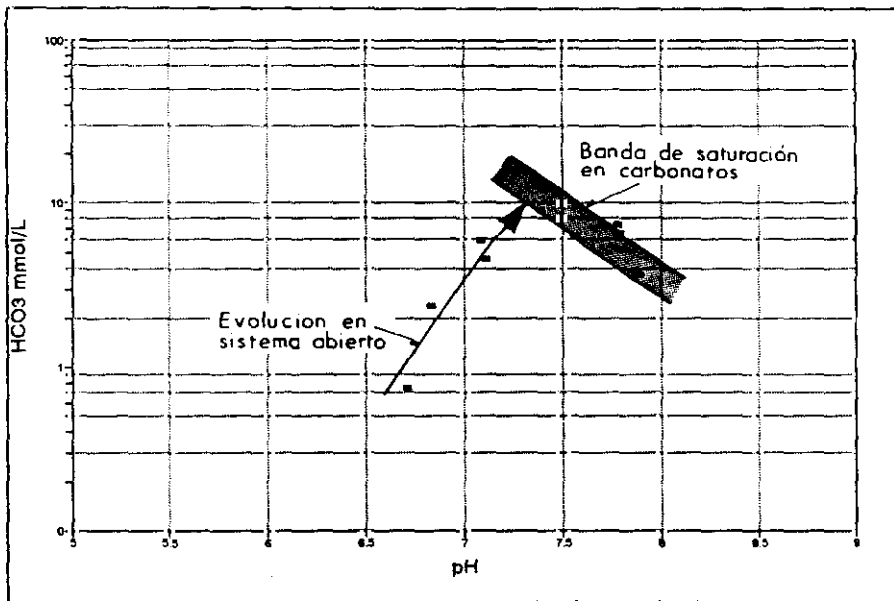


Figura 9-2. Representación bicarbonatos frente a pH.

La línea que representa la saturación en carbonatos es ancha, dependiendo de si se ha alcanzado el equilibrio con calcita o dolomita y del grado de contaminación de la muestra. El avance hacia condiciones cada vez con menor P_{CO_2} se aprecia en el desplazamiento de las muestras por la banda de saturación en carbonatos.

En la figura 9-3 se representan los 6 datos disponibles de ^{13}C frente a los de carbono inorgánico disuelto. Las muestras de la serie F (F05, F11 y F12) se localizan en una zona del diagrama muy concreta, con un rango de valores de ^{13}C muy similar. En cambio, las muestras de la serie T se encuentran muy dispersas en la representación, mostrando fuertes discrepancias entre los valores de ^{13}C y de C.I.D. La muestra T06 posee un valor de ^{13}C excepcionalmente ligero, lo que da lugar a pensar en un origen orgánico de parte del carbono en solución.

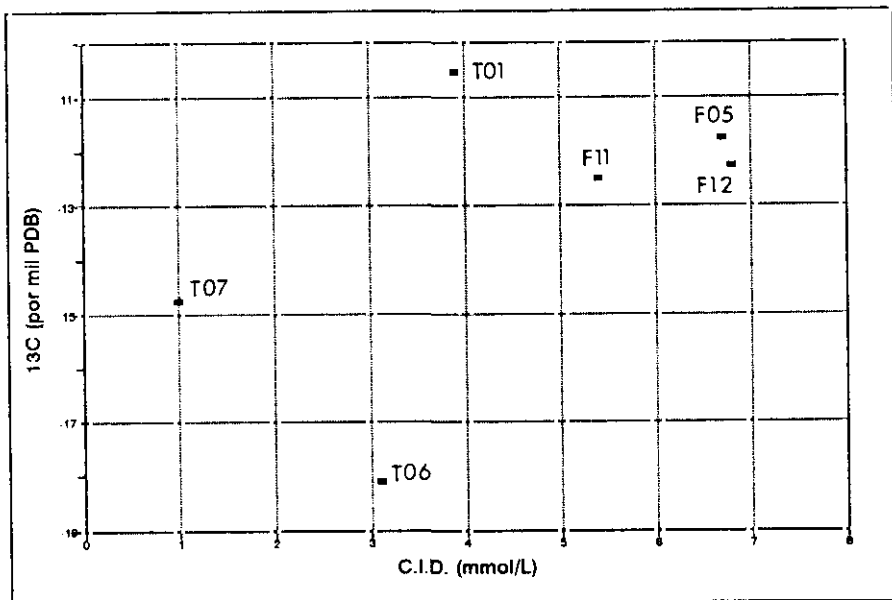


Figura 9-3. Representación ^{13}C frente a Carbono Inorgánico Disuelto (C.I.D.).

9.1.3. Datos de ^{13}C

Como ya se ha referido, sólo se cuenta con información isotópica de ^{13}C en seis de las muestras que se están estudiando. Por otra parte, los valores de carbono inorgánico en solución resultan de la combinación de varios factores: la disolución de CO_2 del suelo, la disolución de carbonatos de los sedimentos, la precipitación de calcita en las muestras sobresaturadas en esta fase, así como la posible incorporación de carbono por oxidación de la materia orgánica.

Todos estos factores hacen complejos los cálculos de los porcentajes con los que contribuyen las diferentes fuentes/sumideros de carbono a los valores de C.I.D. medidos en solución. No obstante, se puede seguir considerando dos aportes básicos: uno de carbono ligero, procedente del carbono orgánico, tanto del CO_2 del suelo como de la materia orgánica oxidada, y otro de carbono pesado, donde se reúnen las contribuciones de los carbonatos sólidos, restando una posible precipitación de calcita.

Como en ocasiones anteriores, se han planteado como ecuaciones de cálculo, el balance de carbono total, así como el de ^{13}C , considerando los efectos de fraccionamiento isotópico correspondientes. Las comparaciones realizadas toman como término inicial de entrada en el medio, un agua similar al que se describe en la tabla 2-3, con un valor de ^{13}C de -7‰ PDB , en equilibrio con el CO_2 de la atmósfera.

Como valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ del suelo, se seguirá tomando -25‰ , ya que se la vegetación en todo el área es de tipo C_3 (ver apartado 2.6). En cuanto a la asignación para los carbonatos sólidos del medio, se han realizado tres tanteos, con los valores de -3 , 0 y $+3 \text{‰}$, con objeto de comprobar la posible influencia de carbonatos de las facies centrales, cada vez más pesados. En la tabla 9-2 se resumen los resultados obtenidos.

TABLA 9-2. Resultados de los cálculos isotópicos con ^{13}C realizados mediante NETPATH. Contribución de CO_2 y carbonatos sólidos en la composición de las muestras en estudio

VALORES DE $\delta^{13}\text{C}$ EN ‰ PDB Y TRANSFERENCIA DE MASA EN mmol/L

MUESTRAS DE AGUA CONSIDERADAS

RECARGA, R	-7.00
T01	-10.55
T06	-18.1
F05	-11.75
F11	-12.5
F12	-12.25

PRIMERA HIPOTESIS

FASES REACTIVAS

CO_2 -25 ‰PDB

Carbonatos -3 ‰PDB

	R a T01	R a T06	R a F05	R a F11	R a F12
CO_2	1.19	1.98	2.5	2.18	2.70
Carbonatos	1.84	0.22	3.2	2.33	3.19

SEGUNDA HIPOTESIS

FASES REACTIVAS

CO_2 -25 ‰PDB

Carbonatos 0 ‰PDB

	R a T01	R a T06	R a F05	R a F11	R a F12
CO_2	1.41	2.01	2.89	2.46	3.09
Carbonatos	1.62	0.19	2.88	2.05	2.81

TERCERA HIPOTESIS

FASES REACTIVAS

CO_2 -25 ‰PDB

Carbonatos +3 ‰PDB

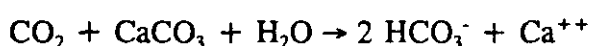
	R a T01	R a T06	R a F05	R a F11	R a F12
CO_2	1.58	2.03	3.20	2.68	3.39
Carbonatos	1.44	0.17	2.57	1.83	2.51

No se ha considerado en el cálculo la muestra T07, de mineralización muy similar a la del agua de entrada de referencia. En el modelo resulta incongruente compararlas, ya que un pequeñísimo incremento de carbono en solución, lleva consigo una variación drástica en el valor de ^{13}C . Esta captación puede que tenga un comportamiento tipo aljibe y almacene aguas pluviales. En cualquier caso, este hecho es una llamada de atención para no olvidar que el análisis de agua considerado como entrada al sistema es sólo una referencia estimada, lo que debe estar siempre bien presente.

Los resultados en este caso, son complejos, debido a que aparecen combinadas simultáneamente las contribuciones de diferentes fuentes y sumideros de carbono.

Se advierte claramente que el principal origen del carbono en disolución para la muestra T06 es de tipo orgánico, aproximadamente 2 mmol/L, frente al procedente de carbonatos sólidos, un orden de magnitud menor (0.2 mmol/L).

En cuanto al resto de muestras, todas de elevada mineralización, ha de considerarse un aporte de carbonatos muy pesados, entre 0 y +3 ‰, para conseguir la condición de que la contribución de CO_2 al total de carbono en disolución sea igual o algo superior al procedente de los carbonatos. Hay que tener presente que la reacción de ataque a los carbonatos,



requiere 1 mol de CO_2 por cada mol de CaCO_3 disuelto.

En la tabla 9-2 queda patente que la cantidad de CO_2 de entrada calculada depende del total de carbonatos que se han disuelto. Este es un proceso lógico en sistemas bien conectados con la zona del suelo ("abiertos"): cuanto más CO_2 se consume en el ataque a carbonatos, mayor entrada de nuevo CO_2 se produce, ya que las presiones parciales entre la fase líquida y gas deben equilibrarse de forma continua, compensando las pérdidas.

Así, muestras como F05 o F12, muy mineralizadas, pueden haber inducido la entrada de unos 3 mmol/L de CO_2 procedente del suelo, para proceder al ataque de cantidades similares de carbonatos sedimentarios.

9.2. EL SISTEMA SILICATADO

La influencia de la interacción agua-silicatos es desigual para cada subgrupo estudiado, pero en general, en las muestras más mineralizadas, este tipo de reacciones pueden quedar más enmascaradas por otros procesos cuantitativamente más relevantes.

A continuación, se realizan una serie de observaciones encaminadas a esclarecer la influencia de las reacciones silicatos-agua en las muestras en estudio.

9.2.1. Fases minerales silicatadas

Como se viene comentando, las muestras de agua subterránea analizadas en el presente capítulo se localizan en materiales con muy altos contenidos en magnesio (esmectitas trioctaédricas, sepiolita, etc.) y materiales solubles (carbonatos y sulfatos). Se han reconocido fases arcillosas muy complejas en los afloramientos de superficie estudiados.

Tanto la naturaleza química y mineralógica de estos materiales como su comportamiento hidrogeológico (baja permeabilidad) hacen que las aguas subterráneas que circulan por ellos tengan unas características químicas muy peculiares.

La escasa profundidad de las captaciones muestreadas hacen pensar que la hipótesis de que las muestras de arcillas tomadas en superficie puedan ser representativas de las que interaccionan con las aguas subterráneas puede ser más correcta que en casos anteriores.

Como referencia en el proceso de modelización, se han considerado para la serie T las arcillas caracterizadas en un afloramiento en Pinto, así como en el polígono industrial de Fuenlabrada (series 14 y 13 respectivamente), resumidas en las tablas 5-1 y 5-2. Para las muestras del perfil F, se han considerado las reconocidas en el afloramiento del cerro Barciencia, que se recogen en la tabla 5-3.

9.2.2. Diagramas de estabilidad

Siguiendo con la misma estructura desarrollada en capítulos anteriores, se comenzará el estudio del sistema silicatado, analizando la posición de las muestras en diagramas de estabilidad mineral. Esta aproximación, a pesar de su naturaleza cualitativa, ha dado resultados interesantes en la interpretación de resultados.

Las consideraciones generales han quedado descritas en capítulos anteriores, por lo que directamente, se pasa al análisis de la información.

En la figura 9-4 se representa la posición de las muestras de los tres subgrupos estudiados en el diagrama de estabilidad mineral del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, según Droubi et al., (1976). También en este caso, el control de la concentración de calcio en el agua por parte de las fases carbonatadas es dominante. Las muestras no pueden superar la barrera que supone la saturación en carbonatos (calcita o dolomita). Nunca llegan a alcanzar la saturación en anortita.

Las muestras con mayores concentraciones de sílice en solución, se localizan dentro del campo de predominio de montmorillonitas, mientras que el resto se encuentran en posiciones de equilibrio caolinita-montmorillonita.

Las muestras de tipo sulfatado cálcico T06, T07, F11 y F12 muestran una tendencia a aproximarse al nivel de saturación de calcita, manteniendo constante la concentración de sílice en solución.

En la figura 9-5 se ha dibujado el diagrama correspondiente al sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, según Droubi et al. (1976). Es curioso que a pesar de los niveles de mineralización conseguidos en algunas muestras, no existe una tendencia a aumentar su concentración en sodio. Como en el caso del sistema cálcico, las muestras no superan una cierta concentración.

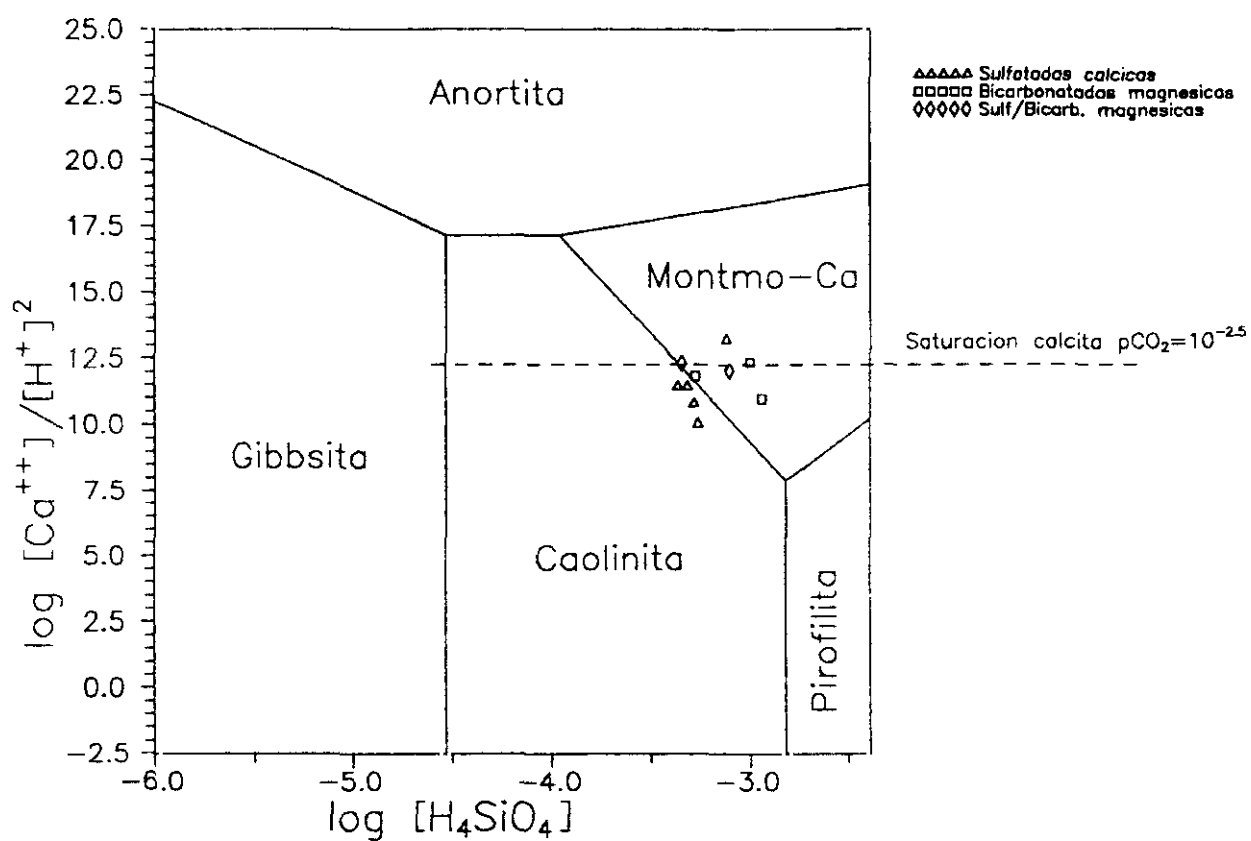


Figura 9-4. Diagrama de estabilidad mineral para el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.

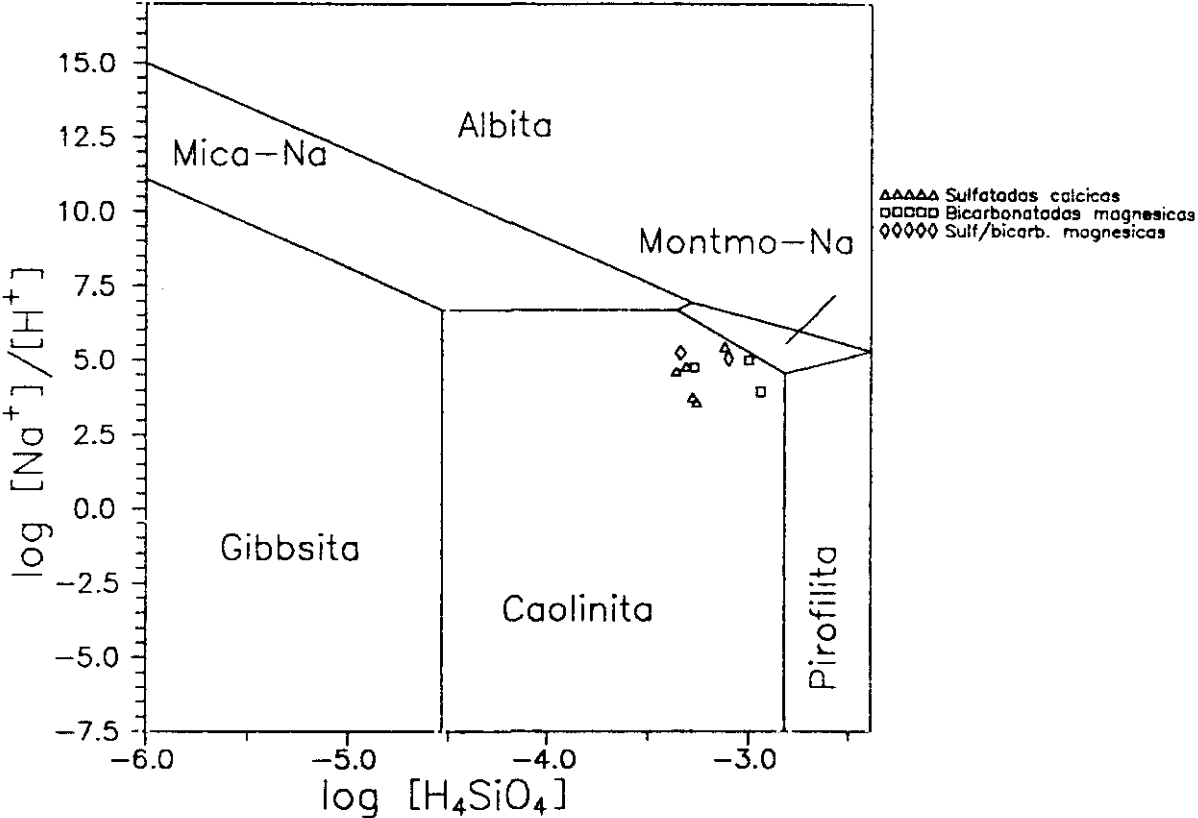


Figura 9-5. Diagrama de estabilidad mineral del sistema Na₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O

Diversos factores pueden determinar este control. Por una parte la escasa presencia de cloruros o sulfatos sódicos, que serían muy solubles en agua. Por otra, como se verá más adelante, los silicatos sódicos parecen ser muy estables en estas condiciones. Así mismo, los procesos de cambio catiónico pueden quedar enmascarados por la mayor proporción de fenómenos como la disolución de carbonatos y sulfatos.

En cualquier caso es un rasgo peculiar que los fenómenos de cambio catiónico no se lleguen a percibir con claridad en estas zonas de la cuenca, en contraste con lo que sucede en los materiales más arcósicos.

En la figura 9-6 se representan las muestras en estudio dentro de un diagrama de actividad iónica del sistema $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ según Garrels (1984). En este caso, como en las muestras del capítulo 8, se aprecia que existen dos fases discretas individualizadas: illita y montmorillonita. De esta manera, las aguas se equilibran con ambas en su camino por alcanzar la saturación con los feldespatos.

Esta es la razón de que los niveles de sílice en disolución se mantengan relativamente constantes, o incluso aumenten un poco durante su evolución a términos cada vez más mineralizados, al contrario de lo que sucedía en las aguas del capítulo 7.

Otra característica de interés que se aprecia en este diagrama, es el amplio rango de variación respecto al eje y, donde se representa $\log (a_{K^+}/a_{H^+})^2$. Los niveles de potasio en solución parecen ser claves en los procesos evolutivos que siguen estas aguas.

En cuanto al sistema magnésico, en la figura 9-7 se ha representado el diagrama de actividad iónica respecto a algunos silicatos magnésicos hidratados, según Jones y Galán (1988). Las muestras se desplazan por una banda de concentración de sílice bastante estrecha, a valores cada vez mayores de magnesio en solución. Muchas de ellas se encuentran en equilibrio con sepiolita o paligorskita, fases muy concentradas en magnesio.

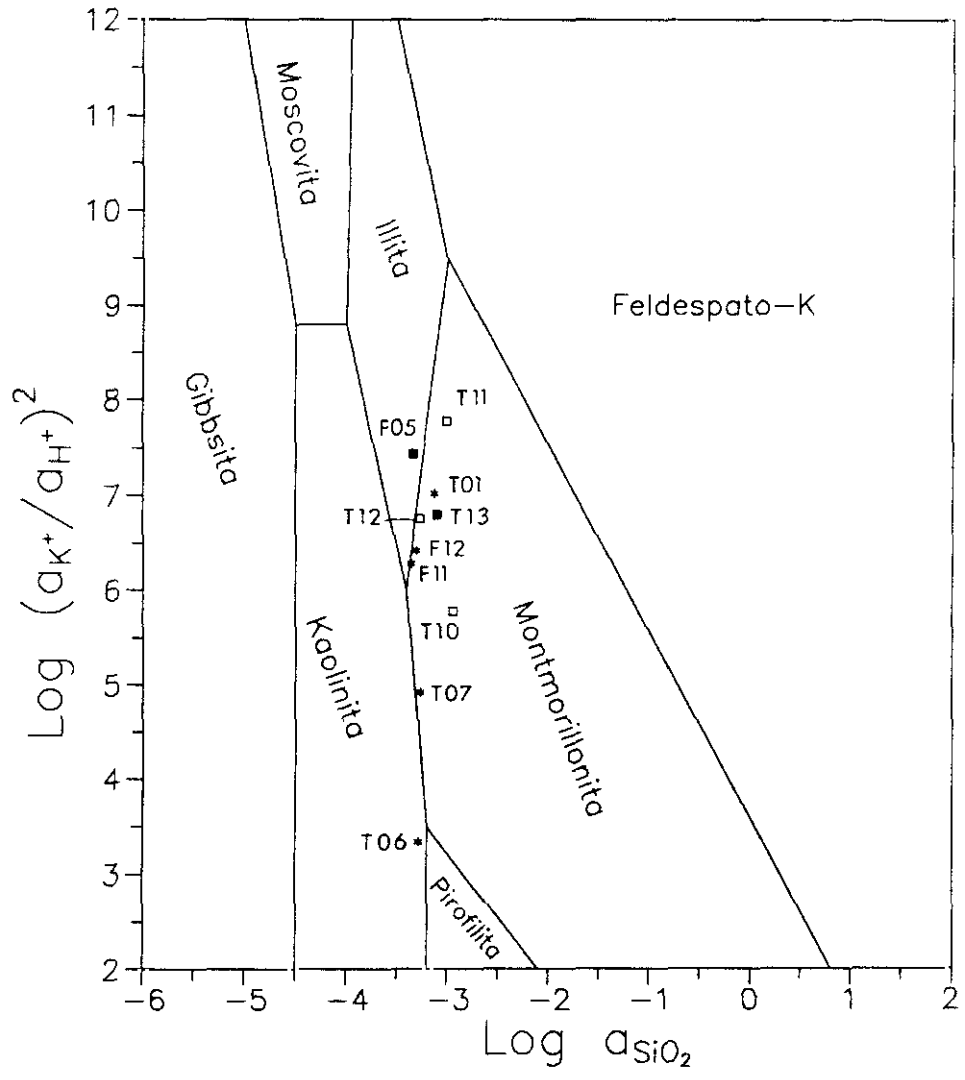


Figura 9-6. Diagrama de estabilidad mineral del sistema K₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O.

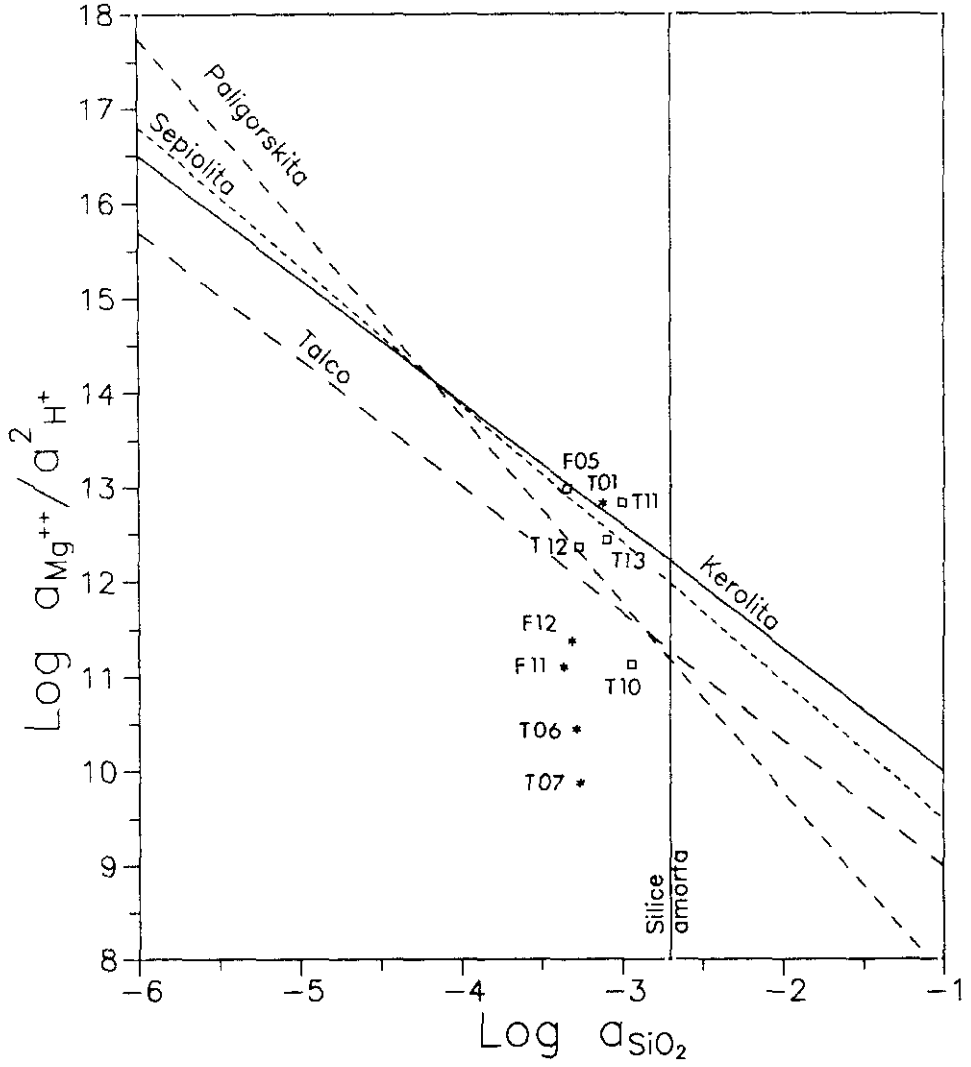


Figura 9-7. Diagrama de estabilidad mineral del sistema MgO-SiO₂-H₂O.

En los materiales de este área también hay concentraciones de dolomita importantes en los sedimentos, por lo que es revisible que esta fase intervenga de manera definitiva en las concentraciones de magnesio en solución acuosa. La discrepancia de la muestra T10 respecto a esta tendencia puede ser debido a que se utilizó el valor de pH de laboratorio, al no disponer de valor de campo (se tomó en un depósito).

Las muestras en estudio tratan de equilibrarse con las abundantes fases magnésicas existentes en el área, por lo que finalmente este tipo de reacciones suponen el control básico de los procesos que ocurren en las aguas subterráneas.

9.2.3. Índices de saturación respecto a fases aluminosilicatadas

En la tabla 9-3 se recogen los resultados relativos al cálculo de índices de saturación de las muestras respecto a diversas fases aluminosilicatadas, obtenidos con la aplicación del programa de especiación/solubilidad WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991). Se han determinado para dos niveles de aluminio en solución: 10^{-3} y 10^{-4} mg/L, rango que según lo visto en anteriores capítulos parece bastante apropiado para el medio en estudio.

Las concentraciones "reales" de aluminio en disolución se han estimado a partir de las observaciones realizadas con los diagramas de estabilidad mineral.

Para las muestras T06 y T07, poco mineralizadas y de carácter sulfatado cálcico, se puede considerar que existe equilibrio entre montmorillonita y caolinita, por lo que su contenido en aluminio en disolución debe estar en unos 10^{-4} mg/L.

Para el resto de muestras, el equilibrio a considerar es el establecido entre illita y montmorillonita. Tanto las muestras sulfatadas cálcicas F11, F12 y T01, como las bicarbonatadas magnésicas T10, T11 y T12, y la muestra sulfatada magnésica T13 deben tener contenidos de aluminio en disolución cercanos a $10^{-3.5}$ mg/L, entre los dos niveles considerados. Algo mayor podría ser la concentración de aluminio en disolución para la muestra F05, alrededor de 10^{-3} mg/L.

Tabla 9-3. Índices de saturación calculados con WATEQ4F para algunas fases aluminosilicatadas.

FASES	[Al] mg/L	T01	T06	T07	F11	F12	T10	T11	T12	T13	F05
Cuarzo		1.03	0.87	0.79	0.88	0.79	1.05	1.13	0.87	1.03	0.78
Sílice vidrio		0.005	-0.15	-0.21	-0.18	-0.22	0.07	0.11	-0.15	0.009	-0.24
Sílice gel		-0.28	-0.45	-0.52	-0.45	-0.53	-0.24	-0.18	-0.45	-0.28	-0.53
Sepiolita		-0.22	-5.48	-6.07	-4.79	-3.46	-2.41	0.22	-1.6	-0.87	-0.48
Talco		3.48	-4.3	-5.3	-3.17	-1.32	-0.01	4.08	1.49	2.48	3.19
Adularia (Fato.-K)	10E-3	0.059	-1.77	-1.24	-0.2	-0.47	-0.08	0.85	-0.26	0.3	-0.42
	10E-4	-0.94	-2.77	-2.24	-1.2	-1.47	-1.08	-0.15	-1.25	-0.69	-1.42
Albita	10E-3	-0.68	-2.36	-2.71	-1.48	-1.55	-1.6	-0.7	-1.56	-0.69	-1.55
	10E-4	-1.68	-3.36	-3.71	-2.48	-2.55	-2.6	-1.7	-2.56	-1.69	-2.55
Anortita	10E-3	-3.99	-5.76	-6.38	-5.2	-5.12	-4.98	-4.46	-5.16	-4.45	-5.26
	10E-4	-5.99	-7.76	-8.38	-7.2	-7.12	-6.98	-6.46	-7.16	-6.44	-7.26
Mica-K	10E-3	-1.34	-2.16	-1.89	-0.26	-0.98	-0.98	-0.39	-1.08	-0.4	-1.74
	10E-4	-4.33	-5.16	-4.89	-3.26	-3.98	-3.98	-3.38	-4.08	-3.4	-4.74
Clorita	10E-3	1.38	-10	-11.5	-7.89	-4.78	-3.86	2.17	-0.75	0.42	1.91
	10E-4	-0.61	-12	-13.5	-9.89	-6.78	-5.86	0.17	-2.75	-1.57	-0.09
Illita	10E-3	0.59	-0.52	-0.61	0.79	0.29	0.69	1.39	0.5	1.24	0.004
	10E-4	-1.7	-2.82	-2.91	-1.5	-2	-1.61	-0.91	-1.79	-1.06	-2.29
Caolinita	10E-3	1.04	1.72	1.3	2.05	1.44	1.6	1.41	1.29	1.73	0.62
	10E-4	-0.95	-0.27	-0.69	0.057	-0.55	-0.4	-0.59	-0.7	-0.27	-1.38
Mont-Ca	10E-3	1.25	1.42	0.82	1.83	1.15	1.72	1.68	1.09	1.87	0.29
	10E-4	-1.07	-0.91	-1.5	-0.5	-1.17	-0.61	-0.64	-1.23	-0.46	-2.04

Según los resultados obtenidos, para las muestras T06 y T07, de escasa mineralización, todos los minerales considerados deben estar disolviéndose. Las muestras F11 y F12 están casi en equilibrio con caolinita (muy cerca del punto de triple equilibrio caolinita-illita-montmorillonita). La muestra T01, muy salina, presenta valores de saturación en sepiolita, talco, así como adularia.

Respecto al grupo de aguas bicarbonatadas magnésicas, T10, T11 y T12, todas las fases primarias tienden a disolverse, excepto algunos silicatos magnésicos hidratados. T11 se encuentra saturada en sepiolita, y las tres lo están respecto al talco.

En cuanto a las muestras sulfatadas/bicarbonatadas F05 y T13, ambas se encuentran saturadas en talco, aunque presentan subsaturación en sepiolita. En el caso de T13 la saturación en adularia se encuentra muy próxima. Todas las muestras muestran cierta tendencia a equilibrarse con la sílice vidrio, permaneciendo sobresaturadas en cuarzo y subsaturadas en formas más amorfas como la sílice gel.

De manera similar al desarrollo de los capítulos previos, se han considerado también en el estudio de índices de saturación algunas fases "reales" reconocidas en la zona de estudio. Sus fórmulas estequiométricas y constantes de disolución se recogen en la tabla 7-6. Los cálculos se realizaron con el programa PHREEQE en su opción "LOOK MIN". Los resultados aparecen en la tabla 9-4.

Los resultados muestran comportamientos diferentes entre los subgrupos de aguas diferenciados. En el caso de los tipos sulfatados cálcicos, se aprecia una gran estabilidad de las esmectitas dioctaédricas (Sm-1, Sm-2) mientras que son inestables las más magnésicas (Sm-3, Sm-4, Sm-5). Sólo para la muestra más mineralizada de este grupo, la T01, se alcanza la saturación en dos fases de tipo trioctaédrico, Sm-3 y Sm-5.

Para los grupos de aguas bicarbonatadas magnésicas y sulfatadas/bicarbonatadas magnésicas, hay una evidente sobresaturación en todos los tipos considerados, tanto di como trioctaédricos. Parece clara la estabilidad de estas fases respecto a las muestras consideradas.

FASES	[Al] mg/L	T01	T06	T07	F11	F12	T10	T11	T12	T13	F05
SM-1	10E-3	3.41	2.53	1.39	4.21	2.55	4.22	4.1	3.08	3.86	2.66
	10E-4	1.88	1	-0.13	2.68	1.02	2.7	2.58	1.56	2.33	1.13
SM-2	10E-3	5.66	4.63	1.82	7.33	4.34	7.11	6.95	5.96	6.58	5.68
	10E-4	3.95	2.92	0.11	5.62	2.64	5.43	5.24	4.25	4.87	3.97
SM-3	10E-3	0.27	-3.56	-6.55	-0.61	-1.8	3.98	3.89	1.69	2.36	2.85
	10E-4	-0.06	-3.9	-6.89	-0.95	-2.14	3.64	3.55	1.35	2.02	2.51
SM-4	10E-3	-0.48	-4.54	-7.46	-1.66	-2.53	3.45	3.39	1.08	1.78	2.41
	10E-4	-0.76	-4.83	-7.74	-1.95	-2.81	3.16	3.1	0.8	1.5	2.12
SM-5	10E-3	1.64	-3.75	-6.72	-0.44	-1.23	5.37	5.4	2.85	3.41	4.51
	10E-4	1.36	-4.04	-7.01	-0.73	-1.52	5.08	5.11	2.57	3.12	4.22

Tabla 9-4. Indices de saturación calculados con PHREEQE para algunas esmectitas "reales" en el área de estudio.

9.3. MODELIZACION DE REACCIONES

Las descripciones cualitativas realizadas en apartados anteriores requieren ahora la cuantificación de los procesos que pueden darse entre dos puntos de acuerdo con el balance de salidas-entradas de todos los componentes en disolución.

Las consideraciones generales sobre la aplicación de técnicas de balance de masas han sido ya expuestas en diversos capítulos (3, 7 y 8), por lo que no se considera necesario volver a insistir sobre ello.

Uno de los problemas al analizar las muestras de este grupo es la carencia de datos sobre ^{13}C en muchas de las muestras. De esta forma, no existe ninguna referencia que pueda ayudar a discernir si un modelo de reacciones carbonatadas es más verosímil que otro, y sólo queda realizar una estimación razonable sobre cómo se deben producir.

En la química de estas aguas tiene un papel importante la presencia de fases de alta solubilidad como carbonatos y sulfatos. Es previsible que las reacciones entre silicatos jueguen un papel mucho menos relevante.

Como siempre, una correcta elección de fases reactivas es crucial para obtener unos resultados satisfactorios, ya que se asume que alguno de los modelos resultantes, o la combinación de varios de ellos, son los verdaderos procesos que se producen en el medio.

Además se cuenta con detallada información termodinámica, procedente tanto de índices de saturación como de diagramas de estabilidad, que permite decidir qué reacciones son energéticamente probables, y cuales son imposibles.

Las facies de arcillas verdes se caracterizan por un predominio de las esmectitas trioctaédricas frente a illitas. También poseen pequeños porcentajes de sepiolita, caolinita o ceolitas. Tanto cuarzo como feldespatos pueden estar presentes en pequeñas cantidades en la fracción arcillosa. En cuanto a carbonatos, los contenidos en dolomita son superiores a calcita.

Las bandas de arenas micáceas que se aprecian entre las arcillas verdes se caracterizan por un predominio de la fracción illítica frente a la esmectítica.

Aunque la descripción de estos materiales tiene marcadas diferencias respecto a las arcillas distales, muchas de las reacciones probables termodinámicamente son semejantes. La disolución de feldespatos (albita, anortita, feldespato potásico) y micas está muy favorecida. Sólo hay algunas muestras que han llegado a la saturación en feldespato potásico. Las illitas y montmorillonitas son muy estables, y la mayoría de las aguas se encuentran en equilibrio con ambas.

El comportamiento respecto a esmectíticas alumínicas y magnésicas ya se ha descrito en el apartado 9.2.3. Las aguas sulfatadas cálcicas están en condiciones de equilibrio o sobresaturación respecto a las arcillas con mayor carácter dioctaédrico, mientras que el resto parece estar sobresaturadas tanto en términos di como trioctaédricos.

A continuación se procederá a comentar el proceso de modelización realizado y los resultados más importantes que se han conseguido. Se ha utilizado el programa NETPATH (Plummer et al., 1991) para realizar las labores de cálculo, ya que permite la solución de múltiples combinaciones de fases y parámetros.

Para cada solución posible, el programa calcula el valor teórico de ^{13}C final, considerando que se produce una destilación Rayleigh, y tomando los coeficientes de fraccionamiento definidos por Deines et al. (1974) (ver apartado 3.4).

Para tener constancia de la relación de dos puntos comparados por este método, se realiza previamente la comprobación de que diversos parámetros "traza" siguen la tendencia esperada, como por ejemplo, el aumento de los contenidos de cloruros y sulfatos en solución.

Como ya se ha visto, la restricción de que el número de parámetros considerados debe ser igual al de fases, genera una cierta cantidad de posibles soluciones que cumplen los requisitos del balance de masas, así como los de tipo termodinámico e isotópico. Existe la posibilidad de que la reacción verdadera sea la combinación lineal de múltiples soluciones

simples.

En la tabla 9-5 se presenta un resumen de las fases utilizadas en el proceso. Se han escogido teniendo en cuenta las observaciones cualitativas previas y son las siguientes:

- la disolución de yeso y halita para explicar el aumento de cloruros y sulfatos en agua.
- la disolución de carbonatos sólidos, calcita y dolomita, en condiciones de sistema total o parcialmente abierto al CO₂ del suelo.

Según lo ya comentado, los valores que se consideran adecuados para $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ están próximos a -25 ‰, mientras que los carbonatos sólidos de los sedimentos pueden tener valores pesados, cercanos al 0 ‰ PDB (ver apartado 9.1.3).

Además, para el caso de la muestra T06 se ha visto la necesidad de considerar un aporte extra de carbono de origen orgánico ("ligero"). En principio, su contribución se ha considerado incluida como parte del CO₂ total, con unos valores de $\delta^{13}\text{C}$ también de -25 ‰, a falta de más información al respecto.

- la disolución de feldespatos: albita, anortita y feldespato potásico, así como de biotita y sepiolita, como minerales primarios.
- la formación de arcillas de tipos similares a las reconocidas en los afloramientos de Pinto (serie 14) y de Fuenlabrada (serie 13), para la serie T. En cuanto al perfil F se han tomado los tipos reconocidos en el cerro Barcience (serie 29).

No se ha considerado que illitas o montmorillonitas intervengan en la reacción, ya que las aguas se encuentran en equilibrio entre ellas. En las muestras T06 y T07, el equilibrio establecido es entre caolinita y montmorillonita. En cualquier caso, la reactividad de los términos illíticos se considera baja.

CO2 GAS	CO_2
CALCITA	Ca CO_3
DOLOMITA	$\text{Ca Mg (CO}_3)_2$
YESO	$\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
HALITA	Na Cl
ALBITA	$\text{Na Al Si}_3 \text{ O}_8$
ANORTITA	$\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8$
FELDESPATO-K	$\text{K Al Si}_3 \text{ O}_8$
BIOTITA	$\text{Al Mg}_3 \text{ K Si}_3 \text{ O}_{10}(\text{OH})_2$
SEPIOLITA	$\text{Mg}_2 \text{ Si}_3 \text{ O}_{7.5}(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
SILICE	Si O_2
13A	$\text{Si}_{3.57} \text{ Al}_{1.19} \text{ Fe}_{0.26} \text{ Mg}_{1.39} \text{ Ca}_{0.05} \text{ Na}_{0.12} \text{ K}_{0.18} \text{ O}_{10}(\text{OH})_2$
13B	$\text{Si}_{3.98} \text{ Al}_{0.32} \text{ Fe}_{0.06} \text{ Mg}_{2.54} \text{ Ca}_{0.03} \text{ Na}_{0.06} \text{ K}_{0.03} \text{ O}_{10}(\text{OH})_2$
13C	$\text{Si}_{3.46} \text{ Al}_{1.62} \text{ Fe}_{0.37} \text{ Mg}_{0.69} \text{ Ca}_{0.06} \text{ Na}_{0.13} \text{ K}_{0.20} \text{ O}_{10}(\text{OH})_2$
13D	$\text{Si}_{3.49} \text{ Al}_{1.62} \text{ Fe}_{0.40} \text{ Mg}_{0.68} \text{ Ca}_{0.07} \text{ Na}_{0.08} \text{ K}_{0.17} \text{ O}_{10}(\text{OH})_2$
13E	$\text{Si}_{3.44} \text{ Al}_{1.71} \text{ Fe}_{0.45} \text{ Mg}_{0.57} \text{ Ca}_{0.04} \text{ Na}_{0.19} \text{ K}_{0.13} \text{ O}_{10}(\text{OH})_2$
14A	$\text{Si}_{3.68} \text{ Al}_{0.30} \text{ Fe}_{0.06} \text{ Mg}_{2.98} \text{ Ca}_{0.05} \text{ Na}_{0.07} \text{ K}_{0.02} \text{ O}_{10}(\text{OH})_2$
14B	$\text{Si}_{3.66} \text{ Al}_{0.58} \text{ Fe}_{0.14} \text{ Mg}_{2.42} \text{ Ca}_{0.05} \text{ Na}_{0.16} \text{ K}_{0.05} \text{ O}_{10}(\text{OH})_2$
14C	$\text{Si}_{3.53} \text{ Al}_{1.04} \text{ Fe}_{0.69} \text{ Mg}_{0.91} \text{ Ca}_{0.09} \text{ Na}_{0.14} \text{ K}_{0.17} \text{ O}_{10}(\text{OH})_2$ 14A
29A	$\text{Si}_{4.35} \text{ Al}_{0.11} \text{ Fe}_{0.11} \text{ Mg}_{1.14} \text{ Ca}_{0.15} \text{ Na}_{0.01} \text{ K}_{0.05} \text{ O}_{10}(\text{OH})_2$
29B	$\text{Si}_{3.73} \text{ Al}_{0.29} \text{ Fe}_{0.29} \text{ Mg}_{0.62} \text{ Ca}_{0.11} \text{ Na}_{0.01} \text{ K}_{0.11} \text{ O}_{10}(\text{OH})_2$
29C	$\text{Si}_{3.69} \text{ Al}_{1.53} \text{ Fe}_{0.33} \text{ Mg}_{0.41} \text{ Ca}_{0.28} \text{ Na}_{0.03} \text{ K}_{0.24} \text{ O}_{10}(\text{OH})_2$

Tabla 9-5. Fases consideradas en los balances de masa realizados.

- la precipitación o disolución de sílice para ajustar el balance, ya que ambas posibilidades son termodinámicamente posibles, dependiendo de la fase considerada (cuarzo precipitando, sílice amorfa disolviéndose).
- la posibilidad de que actúen procesos de intercambio catiónico.

9.3.1. Reacciones en las aguas sulfatadas cálcicas

El primero de los grupos modelizados es el de las aguas sulfatadas cálcicas. En éste se encuentran en la serie T las muestras T01, muy salina y T06 y T07, escasamente mineralizadas. En el perfil F se localizan las dos restantes F11 y F12. Hay que señalar que todas estas muestras están afectadas por procesos de contaminación, como se aprecia en sus contenidos en nitratos, que oscilan entre 71 y 265 mg/L.

Una de las características de los cálculos realizados para este grupo ha sido la dificultad de ajustar valores de ^{13}C con resultados coherentes. Esto es lógico si se considera el grado de contaminación que presentan todas ellas, que puede alterar las concentraciones en solución. Los cálculos realizados sólo se han realizado a título tentativo, pero posiblemente con baja representatividad respecto al medio natural.

El primero de los caminos considerados ha sido desde recarga, R a T06. Este punto final tiene síntomas de contaminación orgánica. En la tabla 9-6 se presentan dos resultados obtenidos, en los que se aprecia el predominio de las reacciones de oxidación de materia orgánica sobre la composición química de la muestra (2.3 mmol/L). La cantidad de yeso disuelto también es elevada, lo que hace pensar en una alteración de la muestra que abarca más que la cantidad de carbono de procedencia orgánica. Hay tener en cuenta que la concentración de nitratos en este punto es elevada, de 71 mg/L, lo que resalta si se considera su escasa mineralización.

Se han realizado también balances entre las muestras T07 y T01, cuyos resultados se exponen en la tabla 9-7, y entre las muestra F11 y F12, próximas al río Tajo, que se resumen en la tabla 9-8.

	1	2
CO2	2.29	2.3
CALCITA	-0.09	-0.09
YESO	1.51	1.51
HALITA	0.68	0.68
ALBITA	0.37	0.31
ANORTITA	0.66	0.67
BIOTITA	0.2	0.16
SEPIOLITA	0.51	0.55
13C	-1.17	
13D		-1.21

Tabla 9-6. Posibles modelos de transferencias de masa entre R, término de recarga y T06. Valores en mmol/L.

Los resultados entre T07 y T01 son algo extraños, ya que para lograr resultados coherentes con la información isotópica, han de considerarse cambios catiónicos a la inversa de lo que se considera probable en el área. En este caso, las arcillas retendrían sodio para liberar calcio, lo que resulta una incongruencia. La cantidad de nitratos en T01, 265 mg/L, es un indicador de la alteración de esta muestra por procesos de contaminación. Todo esto hace pensar que estas dos muestras no se encuentran relacionadas entre sí.

En cuanto a los resultados que aparecen en la tabla 9-8, para el camino de F11 a F12, no parecen tener incongruencias tan serias. Se aprecia que la entrada de grandes cantidades de yeso en la solución (4.3 mmol/L) provoca la precipitación forzada de calcita, por efecto de ión común. Este fenómeno se observa también más adelante, al comparar T12 con T13. Las reacciones entre silicatos aparecen aquí con un papel irrelevante. El programa obtiene balance al disolver cantidades moderadas de albita, y menores de otros silicatos, así como precipitando arcillas de la serie Barciense. No es necesario considerar cambio catiónico, pero si se hace no supera los 0.4 mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CO2	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07
CALCITA	0.84	0.84	0.87	0.3	-0.05				
DOLOMITA	0.52	0.52	0.5	0.78	0.96	0.94	0.94	0.94	0.94
YESO	4.87								
HALITA	4.61								
ALBITA	0.19	0.15	0.08			0.54			
ANORTITA				0.48	0.76	0.45	0.72	0.77	0.72
FELDESPATOK					0.28		0.24		0.27
BIOTITA				0.174		0.27	0.02	0.24	
SEPIOLITA	1.7	1.06	0.8	0.86	1.33	0.9	1.26	1.85	1.3
SiO2	-3.14	-2.5	-2.16						-0.11
14A	-0.64								
14B		-0.25						-0.92	
14C			-0.07	-1.09	-1.75	-1.65	-1.65	-1.2	-1.65
CAMBIO	-0.61	-0.59	-0.57	-0.46	-0.42	-0.699	-0.42	-0.38	-0.42

Tabla 9-7. Posibles modelos de transferencias de masa entre T07 y T01. Valores en mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7
CO2	3.11	2.01	2.21	1.63	1.82	2.76	1.71
CALCITA	-3.42	-4.65	-4.66	-4.67	-4.82	-3.76	-4.45
DOLOMITA	0.85	2.01	1.91	2.21	2.19	1.19	2.01
YESO	4.36	4.36	4.36	4.36	4.36	4.36	4.36
HALITA	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
ALBITA	0.74	0.74	0.75	0.04	0.74	0.74	
ANORTITA			0.19				
FELDESPATOK						0.11	
BIOTITA	0.11	0.18	0.25	0.04	0.17		0.03
SEPIOLITA	1.46					1.46	0.08
SiO2		-0.49					
29A	-1.59				-0.16	-1.59	-0.073
29B				-0.05			
29C		-0.6	-0.91		-0.54		
CAMBIO				0.34			0.36

Tabla 9-8. Posibles modelos de transferencias de masa entre F11 y F12. Valores en mmol/L.

El contenido en nitratos tanto en F11 como en F12 (74 y 78 mg/L respectivamente), así como la posibilidad de entrada de CO₂ del suelo indican que ambas captaciones mezclan flujos someros con otros de mayor recorrido en el sistema.

9.3.2. Reacciones en las aguas bicarbonatadas y sulfatadas magnésicas

En este grupo de aguas, el mayor inconveniente de la modelización es la falta de información sobre ¹³C, lo que impide el control efectivo de cómo suceden las reacciones del sistema carbonatado.

En las tablas 9-9, 9-10 y 9-11 se resumen los resultados obtenidos con balances de masa para los siguientes caminos de reacción: de recarga, R, a T10 y a T11, y desde T10 a T12.

En los tres casos, el control de la química de las muestras está en el sistema carbonatado y su reacción frente al desequilibrio que crea la disolución de yeso. La entrada de un aporte de calcio procedente de la disolución de yeso origina, por efecto de ion común la precipitación de calcita, lo que a su vez induce una disolución creciente de dolomita y un aporte de CO₂ en condiciones de sistema abierto. De esta forma, las muestras pueden lograr niveles importantes de sobresaturación en dolomita.

Las reacciones entre silicatos, con menor importancia, tienen cierto significado. La albita y la sepiolita son los minerales que se disuelven en mayor medida. De forma complementaria, precipitan arcillas trioctaédricas de la serie 14 (Pinto). No es necesario considerar procesos de cambio iónico, pero si entran en el modelo, los coeficientes son pequeños, inferiores a 0.5 mmol/L. Mientras, el resto de fases intervienen prácticamente para resolver el balance.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CO2	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31
CALCITA	-1.51	-1.5	-1.5	-1.51	-1.32	-1.51	-1.57	-1.26	-1.41	-1.25	-1.26
DOLOMITA	1.81	1.81	1.8	1.81	1.71	1.81	1.84	1.68	1.76	1.68	1.68
YESO	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
HALITA	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
ALBITA	0.39	0.48	0.4	0.43	0.12	0.39	0.4	0.01	0.24		
ANORTITA							0.037				
FELDESPATOK						0.14	0.158	0.06	0.11	0.03	0.06
BIOTITA	0.02	0.1	0.13	0.127	0.07					0.03	
SEPIOLITA	0.44	1.3	0.74	0.66	0.58	0.47	0.51	0.45	0.42	0.55	0.42
SiO2		-0.87				-0.09					0.03
14A			-0.34							-0.19	
14B		-1.01		-0.38	-0.33			-0.12			-0.1
14C	-0.51		-0.41	-0.31		-0.51	-0.616		-0.34		
CAMBIO					0.12			0.16	0.06	0.16	0.168

Tabla 9-9. Posibles modelos de transferencias de masa entre R, término de entrada y T10. Valores en mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CO2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
CALCITA	-3.23	-3.23	-3.2	-2.41	-3.23	-2.51	-3.23	-3.61	-2.59	-2.4
DOLOMITA	3.21	3.21	3.19	2.8	3.2	2.85	3.21	3.4	2.89	2.79
YESO	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
HALITA	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
ALBITA	1.27	1.27	1.29	0.02	1.34	0.19	1.27	1.37	0.26	
ANORTITA								0.25		
FELDESPATOK							0.38	0.5	0.18	
BIOTITA	0.14	0.38	0.36	0.12	0.35	0.14				0.12
SEPIOLITA	0.54	0.18	1.16	0.78	0.99	0.7	0.75	0.97	0.38	0.66
SiO2		1.09					-0.63			0.13
14A			-0.69	-0.48						-0.4
14B					-0.78	-0.58				
14C	-1.59	-1.59	-1.39		-1.19		-1.59	-2.28	-0.43	
CAMBIO				0.53		0.47			0.42	0.54

Tabla 9-10. Posibles modelos de transferencias de masa entre R, término de entrada y T11. Valores en mmol/L.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CO2	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76
CALCITA	-2.47	-2.44	-2.44	-2.42	-2.44	-2.49	-1.88	-1.86	-1.86	-1.85
DOLOMITA	1.65	1.63	1.63	1.62	1.63	1.66	1.35	1.35	1.34	1.33
YESO	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
HALITA	-0.11	-0.11	-0.11	-0.11	-0.11	-0.11	-0.11	-0.11	-0.11	-0.11
ALBITA	1.07	1.06	1.06	1.07	1.11	1.07	0.22	0.23	0.18	0.15
ANORTITA	0.02					0.03				
FELDESPATOK	0.19	0.16	0.15			0.2	0.003			
BIOTITA	0.006	0.03	0.03	0.17	0.17					
SEPIOLITA				0.398	0.28	0.02	0.04	0.73	0.07	0.12
SiO2								-0.66		
14A		-0.04		-0.49				-0.77	-0.11	-0.34
14B			-0.06		-0.55		-0.38		-0.26	
14C	-1.26	-1.19	-1.17	-1.06	-0.92	-1.29				-0.05
CAMBIO							0.37	0.36	0.378	0.38

Tabla 9-11. Posibles modelos de transferencias de masa entre T10 y T12. Valores en mmol/L.

En la tabla 9-12 se ha considerado en último lugar el balance entre los puntos T12 y T13, ésta última muy mineralizada y de carácter sulfatado magnésico. Tampoco se cuenta en este caso con datos isotópicos que permitieran seguir de cerca las variaciones en el sistema carbonatado. El espectacular incremento de sulfatos en la solución, más de 15 mmol/L ocasiona una respuesta de ajuste en el sistema carbonatado, aún más acusada que los anteriores casos comentados. Por efecto de ion común hay una intensa y progresiva precipitación de calcita, mientras que se produce la disolución diferencial de dolomita.

En este caso, el papel de las reacciones entre silicatos también es limitado, aunque según las soluciones obtenidas, puede haber una importante disolución de albita y sepiolita, así como la precipitación de arcillas de tipo trioctaédrico. Tampoco en este caso se necesita considerar cambio catiónico, pero puede que exista en alguna proporción. No obstante, estos procesos quedan enmascarados por las reacciones entre fases de elevada solubilidad.

	1	2	3	4	5	6	7
CO2	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
CALCITA	-21.12	-21.09	-20.47	-19.03	-19.03	-19.02	-19.11
DOLOMITA	11.33	11.31	11.33	10.29	10.29	10.28	10.32
YESO	15.57	15.57	15.57	15.57	15.57	15.57	15.57
HALITA	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47
ALBITA	3.29	3.31	3.29				
ANORTITA							0.06
FELDESPATOK			0.71	0.03		0.06	0.09
BIOTITA	0.71	0.69		0.04	0.06		
SEPIOLITA	0.28	1.16	1.35	0.09	0.17	0.42	0.19
SiO2	0.98		-2.22			-0.45	
14A		-0.62			-0.087	-0.2	
14C	-3.85	-3.67	-3.85	-0.065	-0.037		-0.2
CAMBIO				1.38	1.38	1.38	1.39

Tabla 9-12. Posibles transferencias de masa entre T12 y T13.

Los resultados obtenidos en la tesis doctoral de Domínguez Díaz (1994), próxima a finalizar, parecen indicar también la posibilidad de que micas de tipo glauconita puedan considerarse como productos de la reacción, que por el momento, no se ha considerado.

9.4. RESUMEN

Los materiales relacionados con las facies de arcillas verdes y arenas micáceas son los que presentan una mayor diversidad de tipos de agua subterránea, desde el punto de vista químico. Además son terrenos de baja permeabilidad, en los que es frecuente reconocer síntomas de contaminación acusados, como lo indican las altas concentraciones en nitratos.

Los métodos de interpretación cualitativa han sido útiles para esclarecer el tipo de procesos de interacción roca-agua que pueden estar produciéndose en el acuífero.

Diversos problemas prácticos como el elevado grado de contaminación de algunas de las muestras en estudio, así como la falta de información isotópica en algunos casos han limitado la aplicación de aproximaciones cuantitativas, en especial de balances de masa, en los grupos de aguas estudiadas en el presente capítulo.

A grandes rasgos, se puede decir que al aumentar la presencia de fases muy solubles en los sedimentos (carbonatos y sulfatos), son éstas las responsables principales de la composición química observada en las aguas subterráneas.

La disolución de grandes cantidades de yeso puede provocar, por efecto de ión común, la precipitación de calcita y la disolución inducida de mayores cantidades de dolomita, en el caso de que esta fase esté presente en el medio. Las reacciones parecen transcurrir en condiciones abiertas al CO_2 del suelo, lo que sugiere una buena conexión de estas aguas con los niveles más someros del acuífero.

La interacción agua-silicatos es cuantitativamente poco relevante en el control global de iones en solución. Sólo cabe destacar que la albita y la sepiolita parecen ser las fases que más se disuelven, y que pueden precipitarse en cierta extensión arcillas esmectíticas trioctaédricas. Illitas y esmectitas, muy estables, se comportan de manera independiente, lo que facilita la evolución del sistema químico hacia el equilibrio con el feldespato potásico.

10. RESUMEN Y CONCLUSIONES

10.1. VALORACION GENERAL DE RESULTADOS

A lo largo de la presente memoria se ha descrito de forma pormenorizada el proceso de investigación realizado. A partir de la exposición de objetivos y la definición del problema, de carácter eminentemente hidrogeoquímico, se ha planteado la aplicación de técnicas de modelización de interacción roca-agua. Se trata de un proceso que requiere una definición muy detallada de las condiciones del medio, cuyo objeto es llegar a definir las modificaciones hidroquímicas que se producen en el agua en su movimiento dentro de un sistema hidrogeológico.

Muchos investigadores han deducido diversas hipótesis sobre cómo se generaron los materiales que actualmente conforman la cuenca terciaria del Tajo. Así mismo, también existen trabajos de hidroquímica que cualitativamente tratan de definir qué reacciones roca-agua están produciéndose en la actualidad. En cambio, todavía hay escasas aproximaciones cuantitativas que traten de verificar los esquemas definidos.

El agua, al discurrir por un medio permeable interacciona con las fases sólidas presentes, con una tendencia clara a equilibrarse con ellas en el tiempo. De esta manera representa un factor de alta sensibilidad para poder definir la extensión de los fenómenos que están actuando.

Los principales objetivos planteados en esta investigación se han enfocado hacia la identificación de los procesos de transferencia roca-agua y su cuantificación. Por otra parte, este proceso de cuantificación puede aplicarse también como ayuda a la hora de definir el sistema de flujo en estas complicadas áreas, lo que también se planteó como objetivo.

En este punto se realiza una recapitulación de los resultados obtenidos, así como su integración en el esquema de funcionamiento hidrogeológico de la zona, para obtener una visión global de conjunto.

10.1.1. Procesos de interacción roca-agua

El estudio se ha enfocado al análisis de la interacción roca-agua en dos perfiles hidrogeológicos diseñados a priori según las líneas de flujo definidas y que abarcan la transición desde los materiales silicatados de las arcosas distales hacia los materiales de precipitación generados en el lago. Se localizan en la cuenca baja del río Guadarrama, y están trazados: a) desde Pinto, pasando por Griñón y hasta el cauce del río Guadarrama a la altura de Batres, y b) desde Fuensalida, cruzando el río Guadarrama, hasta llegar al río Tajo aguas abajo de Toledo.

Un análisis cualitativo básico de los tipos de aguas presentes en la zona permitió relacionarlos con las siguientes litologías generales:

- Materiales silicatados con bajos porcentajes en carbonatos
- Materiales silicatados con altos porcentajes en carbonatos
- Materiales muy magnésicos y/o con influencia de yesos

A partir de la descripción litológica y mineralógica de los materiales existentes en el acuífero, se puede realizar una estimación, desde el punto de vista energético, sobre si una determinada fase se comporta como reactivo o como producto.

En los materiales arcósicos, la presencia de sulfatos o cloruros está muy restringida, mientras que los carbonatos son variables según su posición geográfica, lo que se detecta rápidamente en las concentraciones de carbono inorgánico disuelto en agua.

La información sobre ^{13}C ha sido de gran importancia para poder seguir la evolución del sistema carbonatado en disolución. De esta manera se ha podido distinguir la contribución de carbono "ligero", fundamentalmente CO_2 de la zona no saturada, y carbono "pesado", de los carbonatos de los sedimentos, y descartar las reacciones que no cumplieran estos requerimientos isotópicos.

Cuando la matriz sólida es fundamentalmente silicatada y con contenidos muy bajos en fases de alta solubilidad, las aguas subterráneas que se generan son muy diluidas, incluso

aunque los tiempos de permanencia en la formación sean muy elevados. El papel de los silicatos es de importancia clave para explicar la evolución química de este tipo de aguas. Quizá el efecto más importante del que son responsables es el de cambio catiónico, que se manifiesta con gran intensidad en los puntos de descarga.

En general, en los materiales arcósicos se percibe la disolución preferencial del componente albitico de las plagioclasas, muy superior a la contribución de anortita, feldespato potásico o biotita. Hasta en las muestras de menor contenido iónico se requiere considerar la presencia de una fase reactiva rica en magnesio, posiblemente sepiolita, para obtener la precipitación de esmectitas.

La formación de arcillas esmectíticas está favorecida energéticamente. El aumento en la concentración de magnesio tanto en agua como en fases minerales puede llegar a traducirse en un cambio estructural en las arcillas neoformadas, de di a trioctaédricas.

Por otra parte, en las zonas donde existe un alto porcentaje de litologías de alta solubilidad, fundamentalmente yeso y carbonatos, estas fases dominan las concentraciones iónicas en disolución, dejando relegada a un segundo plano la contribución de los silicatos.

En los materiales silicatados con mayor contenido en carbonatos, las aguas alcanzan, desde estadios tempranos de recarga, la saturación en fases carbonatadas, y en general adquieren mayor concentración de solutos en disolución.

En cuanto a las aguas que circulan por formaciones sulfatadas, como cabía esperar, presentan una elevada mineralización. La disolución de yeso produce, por efecto de ión común, la precipitación de calcita. En las áreas donde la dolomita es abundante, se puede llegar a inducir la disolución diferencial de este carbonato para restablecer el equilibrio en el agua. Incluso pueden alcanzarse elevados estados de sobresaturación a consecuencia de que esta fase tiene impedimentos cinéticos para precipitar.

10.1.2. Integración en el esquema de flujo

La identificación y cuantificación de los procesos de interacción roca-agua pueden aplicarse al conocimiento de cómo se producen los procesos de transferencia de masa, y sirven de apoyo en la comprobación de hipótesis realizadas desde el punto de vista hidrogeológico.

En la zona de estudio, las facies de arcillas verdes con arenas micáceas y yesos dispersos representa un "límite" del sistema acuífero detrítico, por su contraste de permeabilidades. No obstante, este límite, de geometría muy irregular, no es totalmente "impermeable". En la actualidad no está bien definido el funcionamiento hidrogeológico en estas zonas, y queda sin evaluar la influencia de los materiales de transición en la magnitud y dirección de las líneas de flujo.

A lo largo de todo el informe se han puesto de manifiesto discrepancias entre la información hidrogeológica previamente establecida y los datos hidrogeoquímicos e isotópicos. Así mismo, ha quedado patente la sensibilidad de las técnicas hidroquímicas a la hora de apoyar o descartar una hipótesis de flujo.

Los parámetros conservativos como cloruros o sulfatos (cuando no existen condiciones reductoras) no son los únicos que pueden utilizarse como trazadores, sino que también hay otros baremos de la madurez geoquímica de un sistema acuoso, como los índices de saturación respecto a diferentes fases minerales, la evolución en condiciones de equilibrio entre dos fases determinadas, o la posibilidad de establecer balances de masa coherentes con la información mineralógica.

En conjunto, las características geoquímicas de un agua y su relación con el medio sólido que interacciona con ella son rasgos distintivos, verdaderas "huellas dactilares" capaces de identificar si una hipótesis de flujo es correcta o no, si en un cierto punto convergen diferentes tipos de flujos, etc.

Cuantitativamente, las técnicas de balances de masa proporcionan unos patrones de evolución, que pueden aplicarse con gran detalle a problemas prácticos.

El estudio de las características químicas de las muestras de la serie G, entre Griñón y Batres, mostró desde el principio problemas para encajar en los esquemas de flujo previamente aceptados. Al profundizar en el estudio de estas características se ha comprobado la desconexión entre las muestras localizadas en la zona de recarga del área de Griñón y las descargas de Batres en el cauce del Guadarrama.

La heterogeneidad de los materiales existentes en profundidad podría ser causa de distorsiones en las direcciones de flujo, ya que la definición previa consideraba que el medio era isótropo y homogéneo. Por estas razones, se puede postular que las aguas de descarga de la zona de Batres pueden proceder de zonas más altas de la cuenca, o de la otra margen del río, y deben circular por materiales silicatados con bajos contenidos en carbonatos.

Las características de las aguas de Griñón, reflejan una clara interacción con materiales silicatados con mayores porcentajes de carbonatos que con los que han reaccionado las aguas localizadas en descarga. Así mismo, los itinerarios de evolución química respecto al sistema silicatado también reflejan situaciones distintivas entre los dos grupos de aguas, como se pone de manifiesto en los diagramas de estabilidad analizados.

Desde Griñón a Pinto, serie T, las características químicas de las aguas subterráneas acusan la influencia de las facies de transición, de permeabilidad menor que la formación de arcosas. En este caso, no se aprecian discrepancias en la definición previa de las direcciones de flujo.

La diversidad de tipos de agua presentes en esta serie refleja variaciones en la litología así como la baja permeabilidad del medio. La lenta renovación del agua dentro de una captación o su comportamiento como almacén de aguas pluviales son también factores a considerar en la explicación de características atípicas dentro del patrón general.

En el segundo perfil, desde Fuensalida al Tajo, serie F, las líneas de flujo admitidas coinciden con un aumento de salinidad en las litologías. La información hidroquímica no presenta discrepancias de relieve con el modelo hidrogeológico. Pequeños descensos en el contenido en cloruros entre muestras hipotéticamente relacionadas podrían indicar mezclas de aportes de diferentes niveles en profundidad.

10.2. ESTIMACION DE ERRORES E INCERTIDUMBRES

En el proceso de modelización efectuado ha sido necesario estimar diversas variables, y abordar algunos aspectos basados en hipótesis difíciles de comprobar en la realidad. Esto supone una fuente de errores e incertidumbres en el proceso de cuantificación que pueden llegar a influir de diversa manera en los resultados finales.

Uno de los puntos que presupone la aplicación de modelos de balances de masa es que el sistema se encuentra en estado estacionario, lo que considerando los altos tiempos de permanencia del agua en el acuífero parece ser sólo una aproximación al problema. En la actualidad no se podido llegar a evaluar la influencia de factores como el paleorrelieve o el paleoclima existente en los momentos de infiltración del agua subterránea, que pueden haber afectado las características químicas del término de recarga.

Según los datos isotópicos, las aguas de mayor tiempo de permanencia en el acuífero podrían haberse infiltrado en condiciones climáticas más frías, lo que puede que también se reflejase en aguas de recarga más diluidas que las actuales.

Posiblemente uno de los factores más críticos en la validez de los resultados obtenidos sea la elección correcta de las fases reactivas en el sistema. En el futuro, con mayor cantidad de información mineralógica en profundidad y con una definición más exacta de sus constantes de equilibrio podrían lograrse ajustes cada vez más exactos de los procesos que están ocurriendo en la realidad. En cualquier caso, y a pesar de haber trabajado con estequiometrías aproximadas de fases minerales, se puede considerar que se han podido identificar las tendencias generales más importantes de la interacción roca-agua.

Las limitaciones analíticas con las que se ha trabajado, por ejemplo, la necesidad de haber estimado el contenido de aluminio en disolución, la falta de algunos datos o los errores analíticos pueden haber influido en el ajuste numérico realizado, y deberían comprobarse en un futuro.

Debido a que buena parte de las muestras localizadas en las facies de transición presentaban síntomas de contaminación, éstas no se han desechado del análisis efectuado. A pesar de que pueden tener características hidroquímicas distorsionadas, aún se pueden reconocer rasgos de evolución natural. En cualquier caso, los resultados obtenidos con estas muestras deben tomarse únicamente a título orientativo.

Todas estas consideraciones indican que los resultados numéricos sólo pueden considerarse estimativos y que lo fundamental es poder reconocer tendencias de evolución coherentes con la información disponible.

10.3. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados en esta investigación, se puede considerar que la aplicación de técnicas de modelización hidroquímica han sido de gran utilidad a la hora de identificar en detalle los procesos de interacción roca-agua que se producen en el medio estudiado. Además este tipo de técnicas se han mostrado muy sensibles a detectar incoherencias en las hipótesis de funcionamiento hidrogeológico previamente definido.

De forma resumida se pueden concluir que:

- Las aguas en contacto con materiales silicatados con bajo contenido en carbonatos presentan una mineralización moderada, y unas características iónicas que reflejan una decisiva influencia de las reacciones entre silicatos.

En recarga es característica la disolución incongruente de plagioclasas, en especial de albita, con pequeñas cantidades de biotitas y sepiolita, para formar arcillas

esmectíticas. Al aumentar el tiempo de permanencia del agua en el acuífero, este tipo de reacciones siguen actuando, pero en este caso quedan en un segundo plano respecto a las reacciones de cambio catiónico, que pasan a ser el proceso modificador más importante.

La naturaleza de las arcillas presentes en el medio, illitas y esmectitas, regula la evolución termodinámica de estas aguas.

- Al aumentar el contenido de carbonatos, en especial dolomita, en este tipo de materiales, la mineralización aumenta, y los equilibrios entre especies carbonatadas tienen un papel relevante en el control de la composición iónica en solución. Las reacciones entre silicatos continúan actuando de manera semejante a lo descrito en los materiales con bajos contenidos en carbonatos, pero las esmectitas que se forman tienen cada vez mayor carácter trioctaédrico, por la mayor presencia de magnesio en disolución.
- En las áreas en las que la matriz sólida es rica en fases minerales muy magnésicas (dolomita, saponitas, etc.) así como en yesos se percibe claramente que la composición química del agua está controlada por estas fases de elevada solubilidad.

La disolución de yeso induce, por efecto de ion común, la precipitación de calcita, que a su vez puede producir la disolución de dolomita para restablecer el equilibrio carbonatado en agua.

- Una caracterización hidroquímica tan detallada permite tener un elemento de identificación muy sensible a la hora de poder trazar el movimiento del agua.

En situaciones hidrogeológicamente complejas, como en el caso aquí estudiado, con una clara heterogeneidad de materiales, este tipo de técnicas se muestran especialmente útiles. Así ha sido posible señalar la desconexión hidroquímica entre posiciones anteriormente admitidas como relacionadas entre sí, e identificar la posible existencia de procesos de mezcla en diversos puntos de agua.

11. BIBLIOGRAFIA

ALBERTS, B.; BRAY, D.; LEWIS, J.; RAFF, M.; ROBERTS, K.; WATSON, J.D. (1989). "Molecular Biology of the Cell". Garland Publishing Inc. New York-London. 1265 pp.

APHA-AWWA-WPCF (1989) "Standard Methods for the examination of water and wastewater" 17^a Ed. 1816 pp.

ALLUE, J.L. (1966) "Subregiones fitoclimáticas de España". Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias. Dirección General de Montes, Caza y Pesca fluvial. Ministerio de Agricultura. Madrid.

BACK, W.; CHERRY, J.A. (1976) "Chemical aspects and future hydrologic problems" en "Advances in Groundwater Hydrology". Minneapolis. Am. Water Resour. Assoc. pp. 153-172.

BACK, W.; HANSHAW, B.B.; PLUMMER, L.N.; RAHN, P.H.; RIGHTMIRE, C.T.; RUBIN, M. (1983) "Process and rate of dedolomitization: mass transfer and ¹⁴C dating in a regional carbonate aquifer". Geol. Soc. Amer. Bull. Vol. 94, pp. 1415-1429.

BACK, W.; HANSHAW, B.B.; PLUMMER, L.N.; RAHN, P.H.; RIGTHMIRE, C.T. (1984) "Reply to comments by L.F. Konikow on "Process and rate of dedolomitization: mass transfer and ¹⁴C dating in a regional carbonate aquifer: extended interpretation". Geol. Soc. Am. Bull.

BAEDECKER, M.J.; BACK, W. (1979) "Hydrogeological processes and chemical reactions at a landfill" Groundwater, Vol. 17, N° 5. pp 429-437

BALL, J.W.; JENNE, E.A.; NORDSTROM, D.K. (1979) "WATEQ2- A computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria for natural waters", en "Chemical modeling in aqueous systems. Speciation, sorption, solubility and kinetics", E.A. Jenne, Editor. Amer. Chem. Soc. Symp. Series, 93 pp. 815-835.

BALL, J.W.; NORDSTROM, D.K. (1991) "User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major trace and redox elements in natural waters". U.S. Geological Survey. Open-file Report 91-183. 189 pp. Revised and reprinted in June 1992.

BELLANCA, A.; CALVO, J.P.; CANSI, P.; NERI, R.; POZO, M. (1992) "Recognition of lake-level changes in Miocene lacustrine units, Madrid Basin, Spain. Evidence from facies analysis, isotope geochemistry and clay mineralogy". Sedimentary Geology, 76 pp 135-153.

BOWEN (1988) "Isotopes in the Earth Sciences". Ed. Elsevier. Amsterdam. The Netherlands.

BRELL, J.M.; DOVAL, M.; CARAMES, M. (1985) "Clay minerals distribution in the

evaporatic miocene sediments of the Tajo Basin, Spain". *Miner. Petrogr. Acta*, 29-A; pp. 267-276.

CADAVID, S. (1977) "Mapa estructural del techo del basamento del borde meridional de la Sierra del Guadarrama". *Boletín Geológico y Minero*. T.LXXXVIII-VI; pp. 494-496.

CALVO SORANDO, J.P.; ORDOÑEZ, S.; HOYOS, M.; GARCIA DEL CURA, M.A. (1984) "Caracterización sedimentológica de la unidad intermedia del Mioceno de la zona sur de Madrid". *Rev. Materiales y Procesos Geológicos*, 2; pp. 145-176.

CALVO, J.P.; JONES, B.F.; BUSTILL, M.; FORT, R.; ALONSO ZARZA, A.M.; KENDALL, C. (1994) "Sedimentology and geochemistry of the carbonates from lacustrine sequences in the Madrid Basin, Central Spain" *Chemical Geology*. En prensa

CARRERA, J.; NEUMAN, S.P. (1983) "Modelo cuasitridimensional en elementos finitos del acuífero de la Cuenca del Tajo". II Simposio de Hidrogeología. 9-13 mayo 1983; pp. 61-73.

CLEAVES, E.T.; GODFREY, A.E.; BRICKER, O.P. (1970) "Geochemical balance of a small watershed and its geomorphic implications". *Geol. Soc. Amer. Vol. 81*, pp. 3015-3032.

COLETO, I. (1986). "Aplicación de técnicas hidrogeoquímicas al análisis del sistema de flujo de las aguas subterráneas. Cuenca del Alberche." Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de Madrid. Dpto. Geología y Geoquímica.

COLETO, I.; HERRAEZ, I.; LLAMAS, M.R. (1987) "Temperatura de las aguas subterráneas de la cuenca detrítica del Alberche". 2º Congreso de Geoquímica de España. Soria.

COLETO, I.; MAESTRO, M.T. (1988) "Recogida y conservación de muestras" y "Medición de constituyentes inestables", ambos en "Aguas Subterráneas. Instrumentación, medida y toma de muestras". Colección Tecnología del Agua. Ed. Prensa XXI, S.A. pp 107-144 y 187-204.

COWLING, E.B. (1982) "Acid precipitation in historical perspective". *Environ. Scie. Technol.* Vol. 16, nº 2, pp 110A-121A.

CUSTODIO E.; LLAMAS, M.R. (1983) "Hidrología Subterránea" Ed. Omega. 235 pp.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (1982) "An introduction to the rock forming minerals". Ed. Longman. 13 Edición. Essex, Inglaterra. 528 pp.

DEINES, P.; LANGMUIR, D.; HARMON, R.S. (1974) "Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.38, p.1147-1164

DEL PRADO, C.(1864) "Descripción física y geológica de la provincia de Madrid". Junta

General de Estadística. Madrid. Reeditado por el colegio de ICCS y P (Madrid).

DEWALD, L.B. (1984) "The occurrence of dissolved oxygen in groundwaters of the Upper San Pedro Basin, Cochise County, Arizona". Thesis. University of Arizona.

DOMINGUEZ DIAZ, M.C. (1985) "Sedimentología y mineralogía de las facies detríticas neógenas en la cuenca de Madrid (Paracuellos-Torrejón)". Tesis de Licenciatura. Fac. CC. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid.

DOMINGUEZ DIAZ, M.C. (1994) "Mineralogía y sedimentología del Neogeno del sector centro-occidental de la cuenca del Tajo" Septiembre 1994. UCM Tesis Doctoral. En tramitación. 309 pp.

DOMINGUEZ VIVANCOS, A. (1978) "Abonos minerales" M. de Agricultura. Colección Agricultura Práctica 5ª Edición. 421 pp.

DOVAL, M.; DOMINGUEZ DIAZ, M.C.; BRELL, J.M.; GARCIA ROMERO, E. (1985) "Mineralogía y sedimentología de las facies distales del borde norte de la cuenca del Tajo". Bol. Soc. Esp. Mineral., 8; pp. 257-269.

DREVER, J.I. (1982) "The Geochemistry of Natural Waters". Prentice-Hall Inc. 388 pp.

DROUBI, A; VIEILLARD, P; BOURRIE, G.; FRITZ, B.; TARDY, Y. (1976). "Etude théorique de l'altération des plagioclases. Bilans et conditions de stabilité des minéraux secondaires en fonction de la pression partielle de CO₂ et de la température (0° C á 100 ° C)". Sci. Géol. Bul., 29, 1, p. 45-62. Strasbourg. Francia.

ELIAS CASTILLO, F.; RUIZ BELTRAN, L. (1977) "Agroclimatología de España". Ministerio de Agricultura. Cuaderno nº7. INIA. Madrid.

FERNANDEZ PATIER, R.; DIEZ HERNANDEZ, P.; ESTEBAN LEFLER, M.; GARCIA SANCHEZ, J. (1989) "Aportación al terreno de contaminantes atmosféricos mediante procesos de deposición húmeda". III Congreso de Geoquímica de España IX-29 a IX-40. Soria.

FERNANDEZ SAN MIGUEL, M.; SANTAMARIA BALLESTEROS, J.; MERCHAN ESTEBAN, M.L.; GRAJAL MEDINA, C. (1987) "¿Existen lluvias ácidas en España?" II Congreso de Geoquímica de España. Soria. pp. 323-327.

FERNANDEZ SAN MIGUEL, M.; SANTAMARIA BALLESTEROS, J. (1989) "Influencia de la deposición atmosférica en las aguas subterráneas". II Congreso de Geoquímica de España. Soria. pp. IX-41 a IX-51.

FERNANDEZ URIA, A. (1984) "Hidrogeoquímica de las aguas subterráneas en el sector oriental de la cuenca de Madrid". Tesis doctoral. Fac. Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Julio 1984. 1 memoria + anexos. Inédito.

FERNANDEZ URIA, A.; FONTES, J. Ch.; HERRAEZ, I.; LLAMAS, M.R.; RUBIO, P.L.

(1985) "Tridimensional groundwater chemical and isotopic composition as related to the Madrid aquifer flow system". *Estudios geológicos*, 41; pp. 229-236.

FERNANDEZ URIA, A.; LLAMAS, M.R. (1983) "La evolución de la bibliografía hidrogeológica de la región madrileña como índice del desarrollo de las aguas subterráneas de la zona". *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, vol. IX; pp. 549-558.

FLEMMING, G.W.; PLUMMER, L.N. (1983) "PHRQINPT-An interactive computer program for constructing input data sets to the geochemical simulation program PHREEQE". U.S. Geological Survey. Water Resources Investigation Report 83-4236, 108 pp.

FONT, I. (1983) "Climatología de España y Portugal". Instituto Nacional de Meteorología. Madrid.

FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. (1979). "Groundwater". Prentice Hall Inc. New York. USA. 604 pp.

FRITZ, B. (1981). "Étude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques". *Mémoire Sciences Géologiques* n° 65. Université Louis Pasteur. Strasbourg. Francia. 206 pp.

FRITZ, B; TARDY, Y (1973) "Etude thermodynamique du système gibbsite, quartz, kaolinite, gaz carbonique. Application à la genèse des podzols et des bauxites". *Sci. Géol., Bull.*, 26, 4, p.339-367.

FRITZ, P.; FONTES, J.Ch. (1980) "Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Volume 1. The terrestrial Environment, A". Ed. Elsevier. 545 pp.

FRITZ, P.; FONTES, J.Ch. (1986) " Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Volume 2. The terrestrial Environment, B". Ed. Elsevier. 557 pp.

GALINDO FRANCISCO, C. (1980) "Estudio hidroquímico de la cuenca del río Guadarrama". Sección de Investigación de Recursos Hidráulicos, CSIC. Madrid. 77 pp. Inédito.

GARCIA DEL CURA, M.A.; ORDOÑEZ DELGADO, S. (1984) "Composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$) de carbonatos fluviales de la región central de la península Ibérica (Neógeno- Actualidad)". I Congreso Español de Geología. Tomo II; pp. 321-333.

GARCIA ROMERO, E. (1988) "Estudio mineralógico y estratigráfico de las arcillas de las facies centrales del neógeno del borde sur de la cuenca del Tajo". Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Colección Tesis Doctorales n° 433/88.

GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. (1965) "Solutions, minerals and equilibria" Freeman, Cooper, San Francisco, 450 pp.

GARRELS, R.M. (1967) "Genesis of some groundwaters from igneous rocks" en "Researches in Geochemistry", P.H. Abelson, Editor, Vol. 2; pp. 405-420. John Willey &

Sons Inc.

GARRELS, R.M.; MACKENZIE, F.T. (1967) "Origin of the chemical composition of some springs and lakes" en "Equilibrium Concepts in Natural Water Systems". Am. Chem. Soc. Advan. Chem. Ser. n° 67; pp. 222-242.

GARRELS, R.M. (1984) "Montmorillonite/Illite Stability diagrams" Clays and Clay Minerals. vol. 32, N° 3, pp 161-166

GASPARINI, A. (1988) "Recogida y conservación de muestras isotópicas" en "Aguas subterráneas. Instrumentación, medida y toma de muestras". Colección Tecnología del Agua. Ed. Prensa XXI, S.A. pp 205-227

GOMEZ MARTOS, M.B. (1979) "Comprobación mediante isótopos ambientales de los modelos de flujo en el acuífero terciario detrítico de la cuenca de Madrid". Tesis de Licenciatura. Fac. CC. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid.

GOMEZ MARTOS, M.B.; HERRAEZ, I.; LOPEZ VERA, F.; PLATA, A. (1981) "Estudio de la dinámica de las aguas subterráneas mediante isótopos ambientales en la fosa del terciario de Madrid". Interamerican Symposium of Isotope Hydrology. Bogotá. Colombia. pp. 291-302.

GOMEZ SANCHEZ, M. (1983) "Estudio hidrogeoquímico de la relación acuífero-río en las vegas de Madrid: aplicación en los ríos Guadarrama y Jarama". Tesis de licenciatura. Fac. CC. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. Noviembre 1983. 143 pp de memoria + 4 anexos + 16 planos. Inédito.

GONZALEZ BESTEIRO, A. (1992). "Limnología de las formaciones palustres situadas sobre el acuífero de Madrid. Análisis de las relaciones entre aguas superficiales y subterráneas. Tesis doctoral. Fac. Ciencias. Univ. Autónoma de Madrid. Enero 1992. Inédito.

HELGESON, H.C.; JONES, J.A.; MUNDT, T.; BROWN, T.H.; NIGRINI, A.; LEEPER, R.H.; KIRKHAM, D.H. (1971) "Path I and data bank Patdat, program n° 1000". Comp. Library H.C. Helgeson. U.C. Berkeley. USA.

HERNANDEZ HINOJO, V. (1983) "Datación de las aguas subterráneas en el acuífero terciario detrítico de Madrid. Aplicaciones hidrogeológicas". UCM Tesina de Licenciatura

HERNANDEZ HINOJO, V.; LOPEZ VERA, F.C. (1987) "Datación radiactiva de las aguas subterráneas de Madrid" Actas de la V Asamblea Nacional de Geodesia y Geofísica celebrada en Madrid, 21-25 noviembre de 1983 Vol. III, n° 4. Ed. Comisión Nacional de Geodesia y Geofísica pp. 2261-2275

HERNANDEZ PACHECO et al. (1969) "Proceso formativo y época de la Sierra de Guadarrama". Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. 67, n°3.

HERRAEZ SANCHEZ DE LAS MATAS, I. (1983) "Análisis de las variaciones de los

isótopos ambientales estables en el sistema acuífero terciario detrítico de Madrid". Tesis doctoral. Fac. Ciencias. Univ. Autónoma de Madrid. Diciembre 1983. 473 pp. de memoria + 3 anexos. En prensa.

HERRAEZ, I.; LOPEZ, F.; PLATA, A.; BAONZA, E.; LLAMAS, M.R. (1979) "Aplicación del análisis del oxígeno-18 y carbono-14 al estudio del acuífero terciario detrítico de Madrid". II Simposio Nacional de Hidrogeología. Tomo IV; pp. 703-723. Pamplona.

HERRAEZ, M.I.; LLAMAS, M.R. (1982) "Estudio preliminar de las variaciones en la composición isotópica del acuífero terciario detrítico de la Fosa del Tajo". III Semana de Hidrogeología. 10-14 mayo, 1982. Lisboa, Portugal. pp 154-189.

HERRAEZ, I.; LLAMAS, M.R.; FONTES, J.Ch. (1983) "Environmental isotopes, recharge and discharge areas and paleowater occurrence in Madrid aquifer system" en " Methods and Instrumentation for the investigation of groundwater systems". International Symposium-Noordwijkerhout. The Netherlands. pp. 385-394.

HUBBERT, M.K. (1940) "The theory of groundwater motion". Journal of Geology, 48; pp. 785-944.

HULL, R.W.; KHARAKA, Y.K.; MAEST, A.S.; FRIES, T.L. (1985) "Sampling and analysis of subsurface water". Proceedings First Canadian/American Conference on Hydrogeology. Banff, Alberta, Canada. NWWA, USA.

IGME (1972) "Mapa Hidrogeológico Nacional". Escala 1:1.000.000. Memoria del IGME. Tomo LXXXI. Madrid.

IGME (1984 a) "Evolución piezométrica de los sistemas acuíferos nº 14, 15 y 17 de la cuenca del Tajo. Análisis del periodo 1977-1982. Primer informe". Programa Nacional de Gestión y Conservación de los Acuíferos. Colección Informe. 66 pp.

IGME (1984 b) "Calidad química de las aguas subterráneas de la cuenca del Tajo. Primer Informe". Colección Informe. 62 pp.

ISSAR, A.; NATIV, R.; KARNIELI, A.; GAT, J.R. (1984) "Isotopic evidence of the origin of groundwater in arid zones". Isotope Hydrology. IAEA, Viena. pp.85-104.

ITGE (1989) "Las aguas subterráneas en España. Estudio de síntesis" 591 pp.

IZCO, J. (1984) "Madrid verde". Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación-Comunidad de Madrid. 517 pp.

JACOBSON, R.L.; LANGMUIR, D. (1970) "The chemical history of some springs waters in carbonate rocks". Groundwater, 8; pp. 5-9.

JACOBSON, R.L.; LANGMUIR, D. (1974) "Controls on the quality variations of some carbonates spring waters". Journ. Hydrol., 23; pp. 247-265.

- JONES, B.F.; KENNEDY, V.C.; ZELLWEGER, G.W. (1974) "Comparison of observed and calculated concentration of dissolved Al and Fe in stream water". Water Resources Bulletin, v.10, n° 4, p. 791-793.
- JONES, B.F.; DOVAL, M.; CALVO, J.P.; BRELL, J.M. (1986) "Clay mineral authigenesis in lacustrine closed basins comparisons of the Madrid Basin with U.S. occurrences" Abst. 3rd Annual Midyear Meeting of the Soc. Econ. Palaeontologist and Mineralogist (SEPM). Raleigh (USA), September 1986
- JONES, B.F.; GALAN, E. (1988) "Palygorskite-Sepiolite" Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy, vol. 19
- JONES, B.F.; LLAMAS, M.R. (1989) "Normative analysis of groundwaters from the Madrid Basin. Spain." In Water-Rock Interaction WRI-6. Douglas L- Miles Editor. Proceedings of the 6th International Symposium on Water-Rock Interaction. Malvern 3-8 August 1989.
- JUNCO, F.; CALVO, J.P. (1983) "Cuenca de Madrid" Geología de España, tomo II. IGME, Madrid. pp 534-542
- KENOYER, G.J. (1986) "Groundwater/Lake dynamics and chemical evolution in a sandy silicate aquifer in northern Wisconsin". Ph.D.Thesis. 174 pp. Univ. Wisconsin. Madison.
- KENOYER, G.J.; BOWSER, C.J. (1992) "Groundwater chemical evolution in a sandy silicate aquifer in northern Wisconsin. 1. Patterns and Rates of Changes. 2. Reaction Modeling". Water Resour. Resear. Vol. 28, n° 2; pp. 579-600.
- KHARAKA, Y.K.; BARNES, I. (1973) "SOLMNEQ: Solution-mineral equilibrium computations". NTIS Tech. Report PB 214-899. Springfield, Virginia. 82 pp.
- KONIKOW, L.F. (1984) "Process and rate of dedolomitization: mass transfer and ¹⁴C dating in a regional carbonate aquifer: extended interpretation". Geol. Soc. Amer. Bull.
- KORZHINSKII, D.S. (1959) "Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals" Consultants Bureau. New York. 142 pp.
- LANGMUIR, D. (1971) "Particle size effect on the reaction Goethite = Hematite + Water". Amer. Jour. Scien., 271; pp. 147-156.
- LAWRENCE, J.R.; DREVER, J.I.; ANDERSON, T.F.; BRUECKNER, H.K. (1979) "Importance of alteration of volcanic material in the sediments of Deep Sea Drilling Site 323: chemistry, ¹⁸O/¹⁶O and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr". Geochim. Cosmochim. Acta, 43; pp. 573-588.
- LAWRENCE, J.R.; TAYLOR, H.P. (1971) "Deuterium and oxygen-18 correlation: clay minerals and hydroxides in quaternary soils compared to meteoric waters". Geochim. Cosmochim. Acta, 35; pp. 993-1003.
- LEGUEY, S; ORDOÑEZ, S.; GARCIA DEL CURA, M.A.; MEDINA, J.A. (1984)

"Estudio geoquímico y mineralógico de las facies arcólicas distales de la cuenca de Madrid". I Congreso Español de Geología. Tomo II; pp. 355-371.

LERMAN, J.C. (1972) "Soil-CO₂ and groundwater: carbon isotopic compositions". Proceedings of the 8th International Conference on Radiocarbon Dating. Wellington, New Zeland. pp D93-D105.

LICO, M.S; KHARAKA, Y.K.; CARATHERS, W.W.; WRIGHT, V.A. (1982) "Methods for collection and analysis of geopressed, geothermal and oil field water". U.S. Geological Survey WSP 2194. 21 pp.

LINARES, J. (1987) "Intercambio isotópico postformacional en filosilicatos". II Congreso de Geoquímica de España. pp. 55-62

LINARES, J.; HUERTAS, F.; CUADROS, F.J. (1993). "Comportamiento geoquímico de barreras arcillosas: transformaciones hidrotermales en esmectitas aluminicas". Est. Geol., 49. p. 127-136.

LOPEZ CAMACHO, B.; LOPEZ GARCIA, J. (1979) "El flujo subterráneo en medios heterogéneos y anisótropos. Aplicación de los modelos digitales a secciones verticales". II Simposio Nacional de Hidrogeología. Pamplona. pp.91-108.

LOPEZ PALANCAR, J.J.; LOPEZ CAMACHO, B.; MARTINEZ ALFARO, P.E. (1986) "Interpretación de ensayos de bombeo en el terciario detrítico de Madrid". Jornadas sobre la explotación de aguas subterráneas en la Comunidad de Madrid. PIAM. Vol. 12. pp. 211-218.

LOPEZ VERA, F. (1977) "Modelo de sedimentación de los materiales detríticos de la Fosa de Madrid". Tecniterra, 18; pp.64-69.

LOPEZ VERA, F.; LERMAN, J.; MULLER, A. (1981) "The Madrid Basin Aquifer: preliminary isotopic reconnaissance". Journal of Hydrology, 54; pp. 151-166. Elsevier. Amsterdam.

LLADO CUÑAT, M.; CARRERA RAMIREZ, J.; CUSTODIO GIMENA, E. (1987) "Simulación numérica de problemas de flujo de aguas subterráneas en acuíferos con contornos móviles". Hidrogeología y Recursos Hidráulicos. IV Simposio de Hidrogeología. Tomo 12; pp. 635-648.

LLAMAS MADURGA, M.R.; LOPEZ VERA, C.F. (1975) "Estudios sobre los recursos hidráulicos subterráneos del Area Metropolitana de Madrid y su zona de influencia: avance de las características hidrogeológicas del terciario detrítico de la cuenca del Jarama". AGUA. Enero-marzo, nº 88, pp. 36-55.

LLAMAS MADURGA, M.R.; MARTINEZ ALFARO, P.E. (1981) "Application of different computer models to the study of solute transport in a vertical profile of Madrid aquifer". The Science of the Total Environment, 21; pp. 347-352.

LLAMAS, M.R.; SIMPSON, E.S. (1979) "Estudio del transporte de solutos en las aguas subterráneas del sistema acuífero de Madrid mediante un modelo digital de celdas de mezcla". *Acta Geológica Hispánica*, vol. 14; pp. 395-404.

LLAMAS, M.R.; SIMPSON, E.S.; MARTINEZ ALFARO, P.E. (1982) "Groundwater age distribution in Madrid Basin, Spain". *Groundwater*, vol. 20, n° 6; pp. 688-695.

MACKENZIE, F.T.; GARRELS, R.M. (1966) "Silica-bicarbonate balance in the ocean and early diagenesis". *Jour. Sed. Petrology*, vol. 36; pp. 1075-1084.

MALOSZEWSKI, P.; ZUBER, A. (1982) "Determining the turnover time of groundwaters systems with the aid of environmental tracers. I. Models and their applicability" *Journal of Hidrology*, 57, pp. 207-231

MARTINEZ ALFARO, P.E. (1977) "Hidrogeología de los materiales terciarios y cuaternarios de la cuenca del río Manzanares". Tesis doctoral. Fac. CC. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid.

MARTINEZ ALFARO, P.E. (1982) "Análisis del funcionamiento del sistema hidrogeológico de la Fosa del Tajo mediante un modelo digital tridimensional". Informe interno SGOPIU- Univ. Arizona. 79 pp. Inédito.

MARZAL, P. (1992) "Modelación de la calidad del agua subterránea. Influencia de la química y el transporte. Situación actual". Apuntes del Curso Internacional de Hidrología General y Aplicada. Módulo de Calidad de las Aguas y Medio Ambiente. Centro de Estudios Hidrográficos. Inédito.

MATTHESS, G. (1982) "*The properties of groundwater*". John Wiley & Sons. New York. 406 pp.

MATIA, L. (1988) "Técnicas instrumentales para el análisis de conductividad, oxígeno disuelto, pH y potencial redox en el campo" en "Aguas Subterráneas. Instrumentación, medida y toma de muestras". Colección Tecnología del Agua. Ed. Prensa XXI, S.A. pp. 145-186.

MAY, H.M.; KINNIBURGH, D.G.; HELMKE, P.A.; JACKSON, M.L. (1986) "Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: kaolinite and smectites". *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 50, pp 1667-1677.

MERCADO, A.; BILLINGS, G.K. (1975) "The kinetics of mineral dissolution in carbonate aquifers as a tool for hydrologic investigation. I. Concentration-time relationships". *Jour. Hydrology*, vol. 24; pp. 303-331.

MOLINA, M.A. (1989) "Procesos geoquímicos de interacción roca-agua relacionados con el flujo subterráneo en las arcosas del acuífero de Madrid". Tesis doctoral. Fac. Ciencias Geológicas. Univ. Complutense de Madrid. Mayo 1989. Inédito.

MOOK, W.G. (1980) "Carbon-14 in hydrogeological studies". En Fritz, p. y Fontes, J.Ch,

eds. "Handbook of Environmental Isotope geochemistry. Volume 1. The terrestrial Environment, A. Capítulo 2. Elsevier. p. 49-74

MOOK, W.G.; BOMMERSON, J.C.; STAVERMAN, W.H. (1974) "carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide". *Earth and Planetary Science Letters*, v.22, p.169-176.

NESBITT, H.W.; YOUNG, G.M. (1984) "Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48; pp. 1523-1534.

NORDSTROM, D.K.; PLUMMER, L.N.; WIGLEY, T.M.L.; WOLERY, T.J.; BALL, J.W.; JENNE, E.A.; BASSET, R.L.; CRERAR, D.A.; FLORENCE, T.M.; FRITZ, B.; HOFFMAN, M.; HOLDREN, G.R.Jr.; LAFON, G.M.; MATTIGOD, S.V.; McDUFF, R.E.; MOREL, F.; REDDY, M.M.; SPOSITO, G.; THRAILKILL, J. (1979) "A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems". Cap. 38 de "Chemical Modelling in Aqueous Systems". E.A. Jenne, Ed. American Chem. Soci. Symp. Series, 93; pp. 857-892. Washington.

NORDSTROM, D.K.; PLUMMER, L.N.; LANGMUIR, D.; BUSENBERG, E.; MAY, H.M.; JONES, B.F.; PARKHURST, D.L. (1990) "Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations". Cap. 31 de "Chemical Modelling in Aqueous Systems-II". D.C. Melchior & R.L. Basset, Editores. American Chemical Society Symposium Series, 416. Washington. pp.398-413.

PACES, T. (1983) "Rate constants of dissolution derived from the measurements of mass balance in hydrological catchments". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47; pp. 1855-1864.

PALCIAUSKAS, V.V.; DOMENICO, P.A. (1976) "Solution chemistry, mass transfer and the approach to chemical equilibrium in porous carbonate rocks and sediments". *Geol. Soc. Amer. Bull.* vol. 87; pp. 207-214.

PALMER, C.D.; CHERRY, J.A. (1984) "Geochemical Evolution of groundwaters in sequences of sedimentary rocks". *Jour. Hydrology*, 75; pp. 27-65.

PARKHURST, D.L.; PLUMMER, L.N.; THORSTENSON, D.C. (1982) "BALANCE. A computer program for calculating mass transfer for geochemical reactions in ground water". U.S. Geological Survey. Water Resources Investigations 82-14. 29 pp.

PARKHURST, D.L.; THORSTENSON, D.C.; PLUMMER, L.N. (1980) "PHREEQE: a computer program for geochemical calculations". U.S. Geolog. Surv. Water Resources Investigations 80-96. 193 pp.

PEARSON, F.J.Jr.; BALDERER, W.; LOOSLI, H.H.; LEHMANN, B.E.; MATTER, A.; PETERS, Tj.; SCHAMASSMANN, H.; GAUTCHI, A. (1991) "Applied Isotope Hydrogeology. A case study in northern Switzerland". *Studies in Environmental Science* 43. Elsevier. Technical Report NTB 88-01. 439 pp. Appendix.

- PLUMMER, L.N. (1977) "Defining reaction and mass transfer in part of the Floridan Aquifer". *Water Resour. Resear.* 13; pp. 801-812.
- PLUMMER, L.N. (1984) "Geochemical Modeling: A comparison of forward and inverse methods". *Proceedings First Canadian/American Conference on Hydrogeology. Practical Applications of Groundwater Geochemistry.* B. Hitchon & E.I. Wallick Editores. NWWA; pp. 149-177. Banff, Alberta. Canadá.
- PLUMMER, L.N.; BACK, W. (1980) "The mass balance approach: application to interpreting the chemical evolution of hydrologic systems". *Am. Jour. Scien.* vol. 280. pp 130-142.
- PLUMMER, L.N.; JONES, B.F.; TRUESDELL, A.H. (1976) "WATEQF- a fortran IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters". *U.S. Geolog. Surv. Water Resour. Invest.* 76/13. 615 pp. Washington D.C.
- PLUMMER, L.N.; PARKHURST, D.L.; THORSTENSON, D.C. (1982) "Development of reaction models for groundwater systems". *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 47; pp. 665-686.
- PLUMMER, L.N.; PRESTEMON, E.C.; PARKHURST, D.L. (1991) "An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path." U.S. Geological Survey. *Water Resources Investigations Report.* 91-4078. 94 pp.
- PRICKETT, T.A.; LONNQUIST, C.G. (1971) "Selected digital computer techniques for groundwater resources evaluation". *Illinois State Water Survey Bulletin*, 55. 62 pp.
- RAVEN, P.H.; EVERT, R.S.; EICHHORN, S.E. (1991) "Biología de las plantas". Tomo I. 369 pp.
- REARDON, E.J. (1986) "Field guide for sampling and chemical analysis for groundwater". *Notas sin publicar del Short Course for Field Methods in Hidrogeology.* Dept. Earth Sciences. Univ. Waterloo, Ontario, Canada. 43 pp.
- REBOLLO FERREIRO, L.F. (1977) "Estudio hidrogeológico regional de la cuenca media y baja del río Guadarrama". Tesis doctoral. Fac. CC. Geológicas. Univ. Complutense de Madrid. Junio 1977. *Inédito*.
- REBOLLO FERREIRO, L.F.; VILLAROYA GIL, F.I. (1976) "Capacidades específicas del Terciario Detrítico de la cuenca del río Guadarrama". *Memorias del I Simposio Nacional de Hidrogeología.* Valencia. Tomo I; pp. 788-809.
- RIVAS-MARTINEZ, S. (1985) "Memoria del mapa de series de vegetación de España" ICONA-MAPA. Serie Técnica. 268 pp.
- ROBERTSON, F.N. (1991) "Geochemistry of groundwater in alluvial basins of Arizona and adjacent parts of Nevada, New Mexico and California". *Geol. Surv. Profes. Paper* 1406-C. Tucson, Arizona. 90 pp.

RUBIO MARTIN, P.L. (1984) "Hidrogeoquímica de las aguas subterráneas en el sector occidental de la cuenca de Madrid". Tesis doctoral. Fac. Ciencias. Univ. Autónoma de Madrid. Julio 1984. Inédito.

SAIZ, J.; REBOLLO, L.F. (1975) "Aportaciones subterráneas del Terciario Detrítico de la cuenca del río Guadarrama". *Tecniterrae*, nº 8. Octubre-noviembre 1975; pp. 50-59. Madrid.

SALOMONS, W.; MOOK, W.G. (1986) "Isotope Geochemistry of carbonates in the weathering zone" en "Handbook of Environmental Isotope Geochemistry". P. Fritz & J.Ch. Fontes Editores. Cap. 6; pp. 239-269.

SAMPER, F.J. (1986) "Statistical methods of analyzing hydrological, hydrochemical, and isotopic data from aquifers" Ph.D. Dissertation. Dep. of Hydrology and Water Resources. Univ. of Arizona. Tucson, Arizona, USA.

SAMPER, F.J. (1988) "Análisis del funcionamiento hidráulico del acuífero detrítico de Madrid: ensayos de bombeo y modelos hidrodinámicos" Incluido en "Estudio de las variaciones de humedad del subsuelo y de la superficie freática inducidas por la explotación de las aguas subterráneas en el acuífero terciario de Madrid" Convenio de Colaboración entre el CYII y de la Cátedra de Geodinámica de la UCM. Febrero 1988

SAMPER, F.J.; CARRERA, J. (1990). "Geoestadística. Aplicaciones a la hidrología subterránea". Centro Internacional de Métodos numéricos en Ingeniería. Barcelona. 335 pp.

SAN JOSE LANCHA, M.A. (1971) "Síntesis hidrogeológica de la cuenca del Tajo". ICHLAGE.E 3-64; pp. 659-677, tomo II, sec. III. Madrid-Lisboa.

SAN JOSE LANCHA, M.A. (1976) "Mapa Geológico de España. Escala 1/50000. Hoja 583-Arganda". Serie Magna. IGME.

SASTRE MERLIN, A. (1978) "Hidrogeología regional de la cuenca terciaria del río Alberche". Tesis doctoral. Fac. CC. Geológicas. Univ. Complutense de Madrid. 3 tomos.

SASTRE, A.; PINTADO, J.L.; MONTERO, F. (1981) "Presencia y actividad de las bacterias reductoras de sulfatos en las aguas subterráneas de la cuenca de Madrid" Jornadas sobre análisis y evolución de la contaminación de las aguas subterráneas en España. Barcelona (CIHS/AIHE). Vol. 2. p 785-795.

SCALF, M.R.; McNABB, J.F.; DUNLAP, W.J.; COSBY, R.L.; FRYBERGER, J. (1981) "Manual of groundwater sampling procedures". NWWA/EPA Series. NWWA. USA.

SGOP-CAT (1975) "Estudio de recopilación y síntesis de los recursos hidráulicos de las cuencas bajas de los ríos Guadarrama y Jarama". Ministerio de Obras Públicas. Nov. 1975. 3 tomos y 2 anexos. Madrid.

SKOUGSTAD, M.W.; FISMAN, M.J.; FRIEDMAN, L.C.; ERDMANN, D.E.; DUNCAN, S.S. (1979) "Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments". U.S. Geological Survey. Government Printing Office. Washington.

- STRASBURGER, E. (1988) "Tratado de Botánica" (1ª Edición de 1894). 32ª edición. Actualizada por V. Denffer, Ziegel, Ehrendorfer y Bresinsky. Editorial Omega. 7ª Edición en español.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1981) "Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters". 2ª Ed. John Willey & Sons. U.S.A.
- THODE, H.G.; SHIMA, M.; REES, C.E.; KRISHNAMURTY, K.V. (1965). "Carbon-13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, carbonate and metal ions". Canadian Journal of Chemistry, v.43, p.582-595.
- TISARANNI, J.V.; GLYNN, P.D. (1990) "Conversion and upgrade of the Prime version of PHREEQE to IBM-Pc compatible systems". U.S. Geological Survey. August, 1990.
- TOTH, J. (1963) "A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins". Jour. Geophys. Res., vol. 68; pp. 4795-4812.
- TOTH, J. (1972) "Propiedades and manifestaciones of regional groundwater movement". 24ª J.G.C. Section 11; pp. 153-163. Montreal.
- TOVES, L. (1983) "Estudio hidrogeoquímico de los manantiales del terciario detrítico de las zonas comprendidas entre los ríos Guadarrama-Manzanares y Manzanares-Jarama". Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Madrid. 190 pp.
- TRUESDELL, A.H.; JONES, B.F. (1974) "WATEQ- a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters". U.S. Geol. Surv. J. Res. 2; pp. 233-248.
- UNESCO (1963) "Normalización de simbología para mapas hidroquímicos". Informe WS/0163.143 de enero de 1963. París.
- VILLARROYA GIL, F. (1977) "Hidrogeología regional del Neógeno detrítico y Cuaternario de la cuenca del río Henares". Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- WAGNER, G.H.; STEELE, K.F. (1985) "Use of rain and dry deposition composition for interpreting groundwater chemistry". Groundwater, vol. 23, nº 5; pp. 611-616.
- WEAVER, C.E.; POLLARD, C.O. (1973) "The chemistry of clay minerals". Elsevier 213 pp.
- WIGLEY, T.M.L. (1977) "WATSPEC- a computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions". Brit. Geomorph. Res. Group Tech. Bull. nº 20. 48 pp.
- WIGLEY, T.M.L.; PLUMMER, L.N.; PEARSON, F.J. Jr. (1978) "Mass transfer and carbon isotope evolution in natural water systems". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 42; pp. 1117-1139.
- WINOGRAD, I.J.; ROBERTSON, F.N. (1982) "Deep oxygenated ground water: anomaly or a common occurrence?". Science. vol. 216. p. 1227-1230

WOLERY, T.J. (1979) "Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: The EQ3/6 software package". National Technical Information Service. UCRL-52658.

WOOD, W.W. (1976) "Guidelines for the collection and field analysis of groundwater for selected unstable constituents". U.S. Geological Survey. WRI Book 1. Chapter D2. Second Edition. 24 pp. Government Printing Office. Washington, USA.

WRIGHT, V.P.; ALONSO ZARZA, A.M. (1992) "Significado de la composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$) en paleosuelos carbonatados. Mioceno de la cuenca de Madrid". Geogaceta, 11, pp. 61-63.

ZAPICO, L.; NISTAL, J.L. (1982) "Los recursos hídricos superficiales y subterráneos de la provincia de Madrid". Monografías 2 "El agua en la región (I)". Diputación de Madrid. Mayo 1982; pp. 21-39.

ZIMMERMANN, V.; EHHALT, D.; MÜNNICH, K.O. (1967) "Soil water movement and evapotranspiration: changes in the isotopic composition of the water". Isotopes in Hydrology. IAEA. Viena pp. 567-585