

# Técnicas hidrogeológicas para el estudio de vertederos de residuos.

## I. Trazadores naturales del agua

ANTONIO PLATA BEDMAR (\*)

**RESUMEN** La investigación de vertederos de residuos en general exige un conocimiento detallado y exhaustivo de las características hidrogeológicas, tanto de la formación donde se encuentra enclavado el propio vertedero, como de las formaciones que constituyen su entorno más inmediato. Esto sólo puede obtenerse mediante la aplicación de técnicas directas basadas en la medida de los trazadores naturales del agua y en la realización de ensayos diversos en sondeos basadas en el uso de trazadores artificiales, inyección de agua o técnicas de bombeo. Los trazadores naturales (isótopos estables del agua, tritio y componentes químicos) permiten el estudio de las relaciones existentes entre las diferentes familias de agua existentes en la zona del estudio. Los ensayos en sondeos permiten establecer de forma precisa los esquemas de los flujos subterráneos de las formaciones involucradas, así como la determinación de perfiles de permeabilidad. El trabajo incluye también una revisión resumida de las técnicas utilizadas para medir la permeabilidad en capas superficiales.

### HYDROGEOLOGICAL TECHNIQUES FOR SANITARY LANDFILLS INVESTIGATION

**ABSTRACT** *The investigation of sanitary landfills in general requires a detailed and exhaustive knowledge of the hydrogeological characteristics of the formation where the landfill is located, as well as of the surrounded formations. This knowledge only can be gained using direct techniques based on in the measurement of natural tracers of water as well as on the application of diverse borehole tests with artificial tracers, water injection or pumping tests. Natural tracers (stable isotopes, tritium and chemical components) allow the study of relationships between the different water families existing in the study area. Borehole tests allow the determination of groundwater flow patterns in the involved formations as well as the determination of permeability profiles. The paper includes also a summary of the techniques used for the measurement of the permeability of surface clay layers.*

**Palabras clave:** Vertederos, Deuterio, Oxígeno-18, Tritio, Carbono-14, Hidroquímica, Ensayos de Gilg-Gavard, Permeabilidad, Flujos en sondeos.

### 1. INTRODUCCIÓN

La normativa vigente en España en relación con el establecimiento, ampliación y modificación de vertederos de residuos se encuentra recogida en la Ley 10/1998 de 21 de abril, en la Directiva 1999/31/CE del Consejo de Ministros de 26 de abril y en el Real Decreto 1481/2001 de 27 de diciembre. La normativa clasifica a los vertederos en las tres categorías siguientes: vertederos para residuos peligrosos, vertederos de residuos no peligrosos y vertederos para residuos inertes. Para cada uno de estos vertederos, se especifican los criterios y procedimientos que deben seguirse para la admisión de residuos y se indican los tipos de residuos que, por su especial grado de peligrosidad, no pueden ser admitidos en los mismos. Asimismo, se establecen las líneas generales de los estudios que deben realizarse para la creación, explotación y clausura de un verte-

dero, incluyendo los criterios básicos para su ubicación, control y gestión de las aguas y lixiviados que escapan del vertedero, criterios para la protección del suelo y de las aguas subterráneas y superficiales de su entorno, control de gases, molestias y riesgos para la población, estabilidad del vertedero y cerramientos para impedir el libre acceso al mismo. Por último, se describen de una forma sucinta los procedimientos de control y vigilancia de los vertederos en las fases de explotación y de mantenimiento posterior, incluyendo la obtención de datos meteorológicos, emisión de gases aguas contaminadas y lixiviados y los estudios recomendados en relación con la protección de las aguas subterráneas.

En realidad, como no podría ser de otra manera, la normativa sólo establece las líneas generales de los estudios que deben realizarse para el establecimiento, explotación y mantenimiento de los vertederos y deja en manos de los técnicos especializados en los diferentes temas la decisión sobre las técnicas y procedimientos concretos a utilizar para conseguir los fines marcados en la misma. El presente trabajo se enmarca dentro de este escenario y tiene como objetivo principal recomendar a los investigadores involucrados en este tipo de estudios el uso de algunas técnicas poco conocidas, que

(\*) Licenciado en Ciencias Químicas, funcionario jubilado del Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas y del Organismo Internacional de Energía Atómica (Viena, Austria).

han sido utilizadas por el autor en estudios de vertederos. Estas técnicas se consideran imprescindibles en muchos casos, sobre todo teniendo en cuenta que las técnicas utilizadas hasta ahora en la mayor parte de los estudios son, a juicio del autor, necesarias pero insuficientes. La mayor parte de las técnicas que se describen en este trabajo se refieren al estudio de la relación entre el vertedero y las aguas subterráneas de su entorno. Dado el carácter puntual de cualquier vertedero, el estudio de los riesgos potenciales que representa para el entorno hidrológico de la zona donde se encuentra enclavado exige un conocimiento exhaustivo y detallado de las características hidrológicas de las formaciones colindantes, el cual sólo puede obtenerse mediante la aplicación de técnicas directas, tales como las que se describen en el presente trabajo. Las hipótesis sobre la repercusión potencial del vertedero en el medio hidrológico basadas exclusivamente en estudios de carácter regional o en cálculos teóricos realizados a partir de datos meteorológicos conducen frecuentemente a conclusiones equivocadas o que sólo se cumplen de una forma parcial. Ello se debe al alto grado de heterogeneidad que se observa en la mayoría de las formaciones geológicas cuando se analizan a una escala muy local y con el nivel de detalle que se requiere para este tipo de estudios. Los parámetros hidrológicos suelen presentar variaciones muy importantes incluso en cortas distancias. Por otra parte, deben indicarse que, aparte de las técnicas incluidas en el presente trabajo, hay algunas otras que pueden aportar también informaciones muy valiosas en el estudio de vertederos o, incluso, que su aplicación puede llegar a ser imprescindibles. Este es el caso de las técnicas de prospección geofísica tanto de superficie (gravimetría, potencial espontáneo, resistividad, ensayos sísmicos, etc.) como de profundidad (ensayos de testificación en sondeos, incluyendo gamma natural, neutrón-neutrón, resistividad, potencial espontáneo, inducción electromagnética, etc.).

Debe resaltarse que cualquier proyecto en el que se pretenda investigar la idoneidad de un determinado emplazamiento de un vertedero y los riesgos potenciales derivados del mismo tiene que apoyarse como punto de partida en estudios geológicos e hidrogeológicos aplicando las técnicas convencionales que se consideren necesarias de acuerdo con las características de cada caso particular. Las técnicas que se describen en el presente trabajo no excluyen a las anteriores, sino que tienen un carácter complementario, ayudando a definir con un mayor grado de precisión y fiabilidad las características hidrogeológicas de las formaciones involucradas. Debido a la amplitud de espacio que requiere la descripción de estas técnicas, se ha optado por dividir la exposición en tres partes, que serán publicadas en ediciones sucesivas de esta revista.

## 2. DESCRIPCIÓN DE OBJETIVOS

La investigación de vertederos presenta dos vertientes diferentes. Una de ellas incluye los estudios encaminados a la determinación de la idoneidad de emplazamientos que han sido preseleccionados a partir de consideraciones regionales y logísticas. La segunda se refiere al estudio del comportamiento del medio receptor de efluentes contaminados procedentes de vertederos en funcionamiento o ya clausurados. En el primer caso, los objetivos de la investigación suelen ser los siguientes:

- 1) Identificación y evaluación de los aportes de agua al vaso del vertedero procedentes, tanto de flujos superficiales, como subterráneos. Estos estudios son imprescindibles para planificar obras de drenaje y de impermeabilización.

- 2) Determinación de la vulnerabilidad de los acuíferos potencialmente afectados por el vertedero.
- 3) Evaluación del riesgo derivado de la presencia del vertedero en función de los usos presentes y previsibles de las aguas subterráneas locales y de los productos contaminantes liberados.
- 4) Determinación de parámetros hidráulicos de los acuíferos potencialmente afectados, incluyendo, entre otros puntos, la determinación de la velocidad de infiltración del agua en la zona no saturada, identificación y medida de los flujos subterráneos locales, localización de eventuales zonas de flujo preferencial y la determinación de las características dispersivas del medio receptor.
- 5) Identificación de la posible descarga de los acuíferos afectados en manantiales, flujos superficiales y otros acuíferos.

En el caso de vertederos en funcionamiento o clausurados, los principales objetivos se centran en los siguientes puntos:

- 1) Seguimiento de frentes de avance de las aguas contaminadas en el subsuelo y previsión de su evolución futura, tanto en régimen natural, como en régimen inducido por la explotación de las aguas subterráneas de zonas próximas al vertedero (efecto de llamada).
- 2) Estudios de movilidad de productos contaminantes concretos en el medio natural mediante la comparación de los frentes de avance de los mismos con los de otros productos conservativos que reflejan fielmente el movimiento del agua, por ejemplo, tritio, isótopos estables del agua e ión cloruro.
- 3) En el caso de vertederos clausurados, es importante determinar la ley de variación con el tiempo de productos lixiviados específicos.
- 4) Los estudios anteriores deben permitir el establecimiento racional de áreas de uso restringido o prohibido en relación con la explotación de los recursos hídricos subterráneos, tal como se hace en diversos países de la Unión Europea.

Los objetivos precedentes sólo pueden alcanzarse mediante el uso combinado de técnicas diversas, incluyendo las que se describen en el presente trabajo.

## 3. TÉCNICAS INCLUIDAS EN EL ESTUDIO

Las técnicas que se describen en el presente trabajo pueden clasificarse dentro de los grupos siguientes:

- 1) Técnicas basadas en la medida de los trazadores naturales del agua, incluyendo los isótopos estables deuterio y oxígeno-18, el tritio, el carbono-14 y la composición química del agua.
- 2) Técnicas basadas en el uso de trazadores artificiales, destacando entre ellas a las técnicas para la medida de flujos en el interior de sondeos.
- 3) Ensayos específicos para la medida de la permeabilidad del terreno, tanto en las capas superficiales del vaso del vertedero, como en niveles profundos a través de técnicas de sondeos.

Por razones de espacio, no será posible realizar una descripción exhaustiva de estas técnicas ni con el detalle requerido para su ejecución y para la interpretación precisa de los resultados. La exposición se limitará a describir las características básicas de los ensayos y a resaltar el tipo de información que puede esperarse de los mismos en relación con el tema que nos ocupa. Para una información más amplia, se remite al lector a la bibliografía especializada que se cita en el texto.

## 4. TRAZADORES NATURALES DEL AGUA

### 4.1. GENERALIDADES

Cuando se realiza un estudio para investigar la idoneidad de un determinado emplazamiento de un vertedero en función de los riesgos potenciales que pueden derivarse del mismo, se precisa realizar una caracterización precisa de todas las aguas subterráneas de la zona y determinar su origen y la posible relación que pueda existir entre ellas. La caracterización segura de los diferentes tipos de agua presentes en la zona del estudio sólo puede llevarse a cabo mediante la utilización de trazadores naturales, entendiendo por tales a cualquier producto contenido en el agua de una forma natural, cuya presencia y/o concentración puede variar de unas aguas a otras como consecuencia de procesos, asimismo, naturales. Estos trazadores pueden clasificarse en las dos categorías siguientes.

- 1) Trazadores isotópicos formados por isótopos del hidrógeno o del oxígeno, cuya concentración en las aguas naturales suele ser distinta en aguas de diferentes orígenes o diferentes procesos de recarga. Dentro de este grupo se incluyen los isótopos deuterio o hidrógeno-2 ( $D$  o  $^2H$ ), el oxígeno-18 ( $^{18}O$ ) y el tritio. Como se verá más adelante, en algunos casos puede ser útil recurrir al carbono-14 ( $^{14}C$ ), pero este no es un trazador isotópico debido a que no forma parte de la molécula del agua, sino que se encuentra en ésta asociado a las especies carbonatadas disueltas ( $CO_2$ ,  $CO_3H^-$  y  $CO_3^{2-}$ ).
- 2) Trazadores de tipo químico, entre los que se incluyen, en principio, todos los componentes químicos disueltos en el agua. Dentro de estos, los componentes fundamentales debido a su carácter mayoritario son los cationes  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Na^+$  y  $K^+$  y los aniones  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  y  $CO_3H^-$ . En algunos casos pueden ser importantes el hierro y la sílice. Menos frecuentemente, pueden ser asimismo importantes determinados metales pesados, tales como mercurio, zinc, cobalto, cromo, manganeso, cadmio, etc. y determinados compuestos orgánicos, tales como fenoles, pesticidas, etc.

El uso combinado de estos trazadores permitirá la caracterización precisa de las diferentes familias o tipos de aguas presentes en la zona del estudio y establecer la posible relación que pueda existir entre estas. A este respecto, los trazadores isotópicos juegan un papel relevante debido a que se trata de trazadores incorporados en la propia molécula del agua y no de sustancias disueltas que pueden tener un comportamiento en el medio diferente al del agua, definido por una diferente velocidad de circulación como consecuencia de su interacción con los materiales sólidos del medio. En general, puede afirmarse que las aguas con una misma composición isotópica y química corresponden a una misma familia, entendiendo ésta como la formada por aguas que tienen el mismo origen. Sin embargo, puede suceder que aguas de una misma familia presenten pequeñas diferencias de composición química debido a la progresiva interacción del agua con el medio sólido (disolución o precipitación de componentes salinos) a medida que se desplaza a través de éste.

### 4.2. ISÓTOPOS ESTABLES DEUTERIO Y OXÍGENO-18

Como se sabe, aparte de los isótopos más abundantes hidrógeno-1 ( $^1H$ ) y oxígeno-16 ( $^{16}O$ ), el agua contiene también concentraciones significativas de los isótopos más pesados deuterio ( $^2H$  o  $D$ ) y oxígeno-18 ( $^{18}O$ ), los cuales forman moléculas del tipo  $HDO$  y  $H_2^{18}O$ . Las moléculas de agua que llevan incorporados estos isótopos pesados tienen un comportamiento algo diferente al que tienen las moléculas ligeras más abun-

dantes formadas con  $^1H$  y  $^{16}O$  en los procesos de cambio de estado que tienen lugar durante el ciclo hidrológico. Ello se debe a la menor presión de vapor de las moléculas más pesadas. Estas diferencias de comportamiento dan lugar a lo que se llama fraccionamiento isotópico (Ferronsky y Poliakov, 1982, IAEA, 1981, IAEA, 1983, Plata, 1994a).

La composición isotópica del agua se expresa en la forma de desviaciones isotópicas con respecto a un patrón internacional representativo del agua del mar, que se toma como cero de la escala y que se conoce por las siglas V-SMOW (en inglés, "Vienna-Standard Mean Ocean Water"). Este patrón es utilizado por todos los laboratorios del mundo con el fin de homogeneizar los resultados de los análisis. Estos se expresan como desviación isotópica de la muestra con respecto a este patrón, la cual viene dada por la expresión siguiente, donde  $R$  representa la relación entre el número de moléculas pesadas y ligeras y  $m$  la muestra que se mide:

$$\delta_m = \frac{R_m - R_{VSMOW}}{R_{VSMOW}} \times 10^3 \quad (1)$$

La composición isotópica de las aguas definida por sus valores  $\delta D$  y  $\delta^{18}O$  depende de sus historia completa desde que salió del océano hasta que llegó al punto de muestreo. Cada vez que se produce un cambio de estado parcial o completo (evaporación y condensación) la composición isotópica del agua se modifica de forma paralela en sus valores  $\delta D$  y  $\delta^{18}O$ . Este paralelismo hace que la mayoría de las aguas meteóricas del globo tengan una composición isotópica que se ajusta a la ecuación  $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$  (véase figura 1). Debido a la mayor presión de vapor de las moléculas ligeras  $^1H_2^{16}O$  con respecto a las pesadas, aquéllas viajan de forma preferente a lo largo del ciclo hidrológico (evaporación más rápida y condensación más lenta). Esto hace que la mayor parte de las aguas meteóricas tengan valores  $\delta$  de signo negativo. En el caso de la Península Ibérica, las precipitaciones medias se sitúan a la izquierda de esta línea de aguas meteóricas debido al déficit de humedad relativa existente sobre el océano en la zona donde se generan las masas nubosas, tal como ilustra la elipse de la figura 1 (Plata, 1994a).

Los estudios que se realizan en relación con vertederos de residuos se localizan por lo general en zonas de pequeña extensión (unos pocos kilómetros cuadrados). Debido a esto, las aguas subterráneas de la zona del estudio tienen frecuentemente el mismo origen (precipitaciones locales) y no presentan cambios importantes de composición isotópica de unos puntos a otros, incluso aunque se trate de formaciones geológicas diferentes. A pesar de ello, siempre resulta de interés analizar durante la fase de investigación previa del emplazamiento un determinado número de muestras para constatar si ello es así o no. En el caso de existir diferencias significativas de composición isotópica entre las diferentes aguas involucradas en el estudio, los isótopos estables se convierten en una herramienta de gran valor para establecer relaciones entre ellas. Evidentemente, una vez que el vertedero se encuentra en funcionamiento, lo más normal es que las aguas que escapan del mismo, bien en forma de lixiviados o bien por filtración a través de los productos almacenados, tengan una composición isotópica muy diferente a la de las aguas subterráneas del entorno, debido a lo cual los isótopos estables podrán utilizarse como herramienta inequívoca para determinar la intrusión de aquéllas aguas en los acuíferos colindantes.

De una forma general, los factores más importantes que modifican la composición isotópica del agua a una escala local son los siguientes (IAEA, 1983, Fritz y Fontes, 1980, Faure 1986):

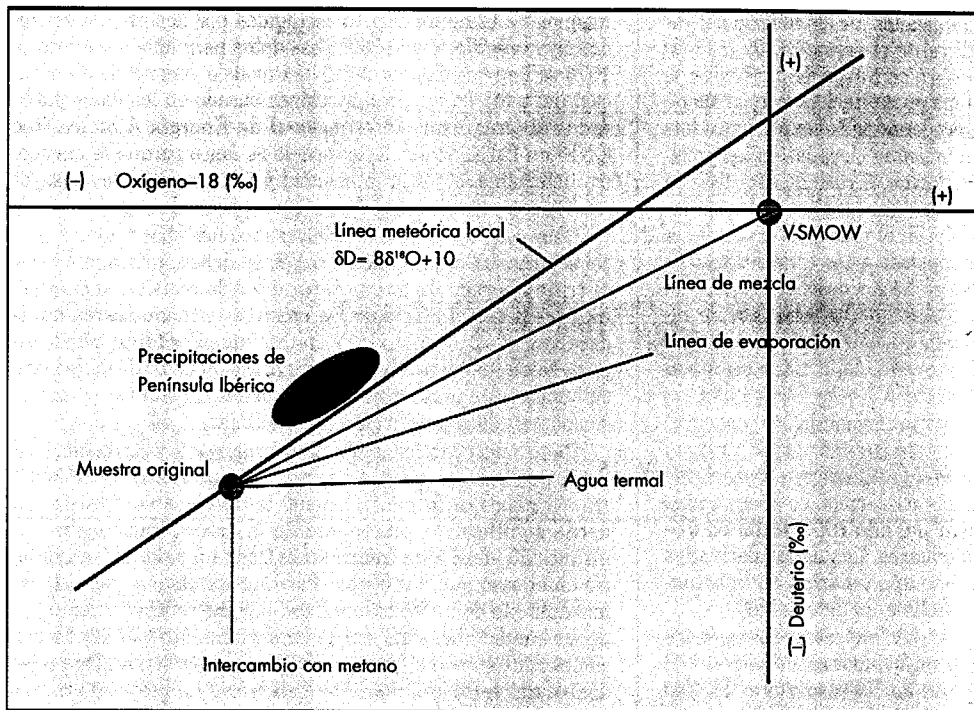


FIGURA 1. Esquema ilustrativo de los cambios de composición isotópica del agua para diferentes procesos.

- 1) **Evaporación:** debido a la mayor presión de vapor de las moléculas ligeras, estas escapan preferentemente a la atmósfera cuando el agua experimenta evaporación y el agua residual se concentra en los isótopos pesados y los valores  $\delta$  se hacen menos negativos o positivos. Esta evaporación puede ocurrir en la superficie del terreno antes de producirse la infiltración del agua. En este caso, la composición isotópica del agua que se infiltra puede depender fuertemente de la permeabilidad de los materiales de superficie. Por la misma razón, las aguas subterráneas que proceden de un embalse o de un río de bajo caudal pueden tener una composición isotópica diferente a la que tienen las aguas subterráneas procedentes de la precipitación local. Las aguas que han experimentado evaporación suelen situarse a lo largo de la llamada línea de evaporación en el diagrama de la figura 1, que relaciona las desviaciones  $\delta D$  y  $\delta^{18}O$ .
- 2) **Efecto de altitud:** debido a la condensación progresiva de vapor de agua a medida que se produce el ascenso de las masas nubosas por la ladera de las montañas y a la condensación preferente de las moléculas pesadas, las precipitaciones de cotas más altas tienen concentraciones menores de moléculas pesadas y las desviaciones  $\delta$  se desplazan hacia valores más negativos. Este efecto de altitud es, aproximadamente, de 0,25‰ por cada 100 metros de cambio de altitud para  $\delta^{18}O$  y de 2,4‰ por 100 metros para  $\delta D$ . Teniendo en cuenta que los errores analíticos son de 0,1‰ para  $\delta^{18}O$  y 2‰ para  $\delta D$ , el método permite diferenciar entre aguas que procedan de una altitud media que varíe en menos de 100 metros. Debido a este efecto, las aguas subterráneas recargadas a partir de un río de caudal medio alto (pequeño tiempo de tránsito y pequeño efecto de evaporación) pueden tener valores  $\delta$  más negativos que los correspondientes a aguas subterráneas procedentes de precipitaciones locales, debido a que el agua procede, en su mayor parte, de cotas altas de la cuenca.
- 3) **Intercambio con las rocas:** en el caso de rocas que se encuentran a altas temperaturas (por encima de 150°C) se produce un intercambio de oxígeno entre el agua y la roca y la composición isotópica de aquella se desplaza a la derecha, tal como indica la figura 1. Este intercambio no afecta al hidrógeno (deuterio) porque las rocas no contienen este elemento químico.
- 4) **Intercambio con metano:** en el caso de formaciones donde se genere este gas, los valores de  $\delta D$  se desplazan hacia valores más negativos sin que se alteren los de  $\delta^{18}O$ , tal como se indica en la figura 1.
- 5) **Paleoaguas:** las aguas subterráneas procedentes de precipitaciones ocurridas en épocas pasadas más frías (periodos glaciales) se encuentran empobrecidas en moléculas pesadas y tienen por tanto valores  $\delta$  más negativos que las aguas provenientes de precipitaciones más recientes.
- 6) **Aguas congénitas:** como resulta obvio, las aguas de origen marino que quedaron atrapadas en las formaciones sedimentarias presentan valores  $\delta$  próximos a los del agua del mar o algo más negativos si se trata de mezclas de aguas congénitas con aguas recientes. Estas aguas congénitas, así como las paleoaguas del punto anterior, suelen encontrarse con cierta frecuencia en formaciones arcillosas de muy baja permeabilidad, tales como las que son preferidas para la ubicación de los vertederos.

### 4.3. TRITIO

Como se sabe, el tritio es el isótopo del hidrógeno de número de masa 3 ( $^3H$  o T). La presencia de tritio en el agua se debe a las siguientes causas: a) emisión directa por el sol; b) producción en la atmósfera terrestre mediante determinadas reacciones nucleares inducidas por la radiación cósmica; c) emisión directa de plantas de procesamiento de combustibles irradiados, de determinados tipos de reactores nucleares y de fabricas que producen o utilizan productos luminiscentes activados con tritio, por ejemplo fábricas de relojes y de señales fosforescentes; d) ensa-

yos de bombas termonucleares realizados a cielo abierto por diversos países, principalmente, durante el período 1952 a 1962. El tritio se almacena en la atmósfera en forma de moléculas de hidrógeno (TH) y se incorpora a las precipitaciones en forma de agua tritiada (THO). El tritio procedente de las explosiones termonucleares originó concentraciones muy elevadas en las precipitaciones de todo el globo pero, debido al cese de este tipo de ensayos durante los últimos 25 años, la atmósfera se ha ido lavando de este material radiactivo y, en el momento presente, la contribución de este tritio termonuclear a las concentraciones de las precipitaciones del globo se ha hecho, prácticamente, despreciable. No obstante, la mayor parte de los acuíferos de recarga libre conservan aún la huella de este tritio. Para mayor información sobre el origen y distribución del tritio se remite al lector a las referencias IAEA 1983, IAEA 1992 y Plata 1994b.

Debido al origen reciente del tritio termonuclear y al corto período de semidesintegración de este isótopo (12,33 años), el tritio se utiliza en Hidrología para identificar la presencia de al menos un componente de aguas modernas, es decir, aguas infiltradas en el subsuelo a partir del año 1952, fecha en que se iniciaron los ensayos termonucleares. Las aguas derivadas de precipitaciones anteriores a este año tendrían en la actualidad concentraciones de tritio difícilmente detectables.

Las concentraciones de tritio suelen expresarse en unidades de tritio (UT). La unidad de tritio equivale a una relación T/H igual a  $10^{-18}$  en número de átomos de  $^3\text{H}$  respecto a  $^1\text{H}$ . Las equivalencias con otras unidades de radiactividad son:

$$1 \text{ UT} = 3,1927 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{m}^3$$

$$1 \text{ UT} = 0,11813 \text{ becquerelios/litro (Bq/l)}$$

Las concentraciones de tritio en las precipitaciones de Madrid han sido medidas de forma sistemática por el CEDEX a partir del año 1970 en muestras obtenidas mensuales. La comparación de estos valores con los obtenidos para las precipitaciones de otras zonas de España demuestra que las concentraciones sólo han experimentado variaciones pequeñas dentro de la Península. Las mayores variaciones con respecto a Madrid se localizan en las zonas del litoral, donde las concentraciones son entre el 5 y el 20% más bajas. Ello se debe a la influencia de frentes nubosos generados localmente no equilibrados completamente con la atmósfera. Los datos obtenidos en las precipitaciones de Madrid durante el período 1953 a 2004 se muestran en las figuras 2 y 3. Los valores de esta última figura son los

mismos de la figura 2 pero corregidos por desintegración radiactiva referida al año 2005. Los datos para años anteriores a 1970 se han calculado a partir del modelo general de distribución del tritio en las precipitaciones basado en los datos publicados el Organismo Internacional de Energía Atómica (red GNIP en IAEA, 1992). Este modelo es único porque se encuentra determinado por la intensidad y frecuencia de los ensayos nucleares y estos han sido los mismos para todo el globo.

Debe resaltarse que las concentraciones observadas a partir del año 1995, próximas a 6 UT, se deben, principalmente, al tritio liberado de forma natural y a la emisión antropogénica, es decir, el efecto de los ensayos termonucleares había desaparecido casi del todo ya en este año. Por tanto, puede esperarse que estos niveles de concentración de tritio en las precipitaciones se mantengan más o menos constantes en condiciones normales por un período indefinido.

De acuerdo con los datos de las figuras 2 y 3, resulta evidente que la ausencia de tritio en una muestra de agua subterránea indica de forma fehaciente la ausencia de recarga moderna significativa procedente de las precipitaciones de los últimos 50 años. Esta información tiene un valor extraordinario en el caso que nos ocupa. Por razones obvias, para el emplazamiento de un vertedero debe elegirse una zona donde las aguas subterráneas del propio emplazamiento y de las formaciones contiguas que puedan recibir aguas o lixiviados procedentes del vertedero no contengan tritio. La presencia de tritio indicaría alta permeabilidad y, por tanto, riesgo de contaminación con los efluentes del vertedero.

Las concentraciones corregidas por desintegración radiactiva (figura 3) tomaron un valor casi constante comprendido entre 4 y 5 UT a partir del año 1982. Por tanto, este valor es el que puede encontrarse en las aguas subterráneas recargadas con posterioridad a este año. Concentraciones mayores de unas 6 UT sólo pueden explicarse por la presencia de aguas procedentes de precipitaciones ocurridas durante el período 1958 a 1975. Por último, concentraciones comprendidas entre 0 UT y unas 4 UT indican mezclas de aguas procedentes de precipitaciones anteriores y posteriores al año 1954. Estas concentraciones suelen encontrarse en las aguas extraídas de pozos que interceptan varios niveles permeables. En este caso, suele ocurrir que los niveles superiores contienen aguas modernas con alto contenido de tritio y aguas antiguas exentas de este radioisótopo. Debe indicarse que los límites de detección de tritio en el agua con los equipos más modernos varían entre 0,1 y 0,2 UT.

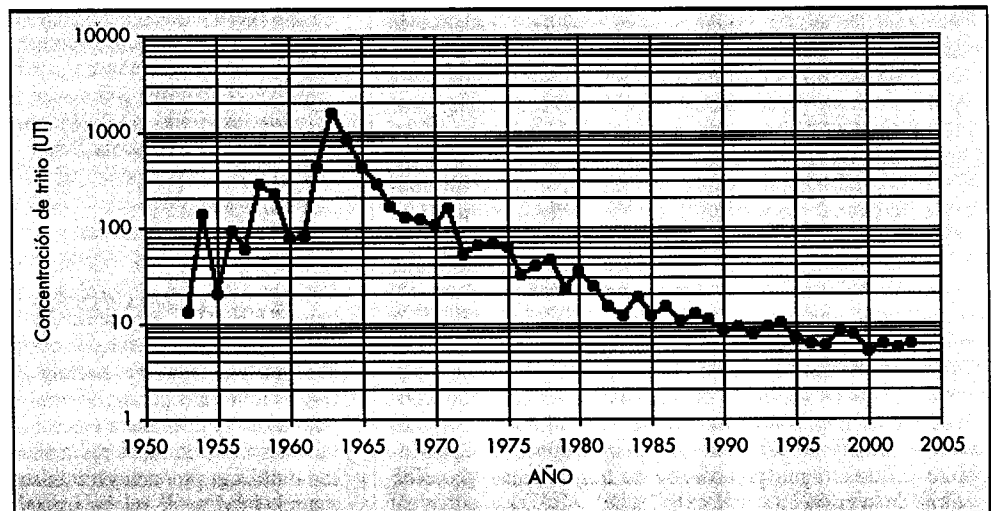


FIGURA 2. Concentraciones de tritio medias anuales para las precipitaciones de Madrid durante el período 1953 a 2003.

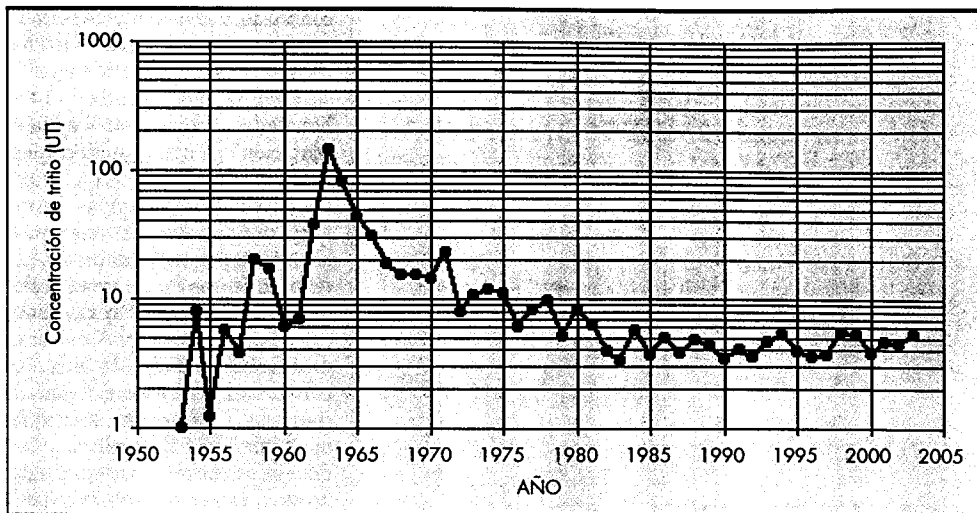


FIGURA 3. Valores de la figura 2 corregidos por desintegración radiactiva referida al año 2005.

Cuando se perforan sondeos en las zonas de baja permeabilidad donde se establecen los vertederos, se usan frecuentemente aguas de perforación tomadas de ríos o embalses próximos. Obviamente, estas aguas contienen tritio. Debido a la lenta renovación del agua subterránea en el entorno de estos sondeos, las aguas contenidas en el interior de los mismos conservan durante tiempos muy largos concentraciones medibles de tritio, tal como se observó en los estudios realizados en un vertedero de residuos industriales situado en el término municipal de Santovenia (Valladolid). Este fenómeno puede conducir a errores muy graves de interpretación, dando como modernas aguas que, en realidad, son antiguas.

En el caso de que exista algún pequeño manantial en las proximidades de la zona del vertedero, bien de tipo cárstico o bien como consecuencia de las excavaciones realizadas, el tritio puede permitir una estimación del volumen de agua existente en el almacenamiento subterráneo que alimenta a dicho manantial. Para ello se utiliza un modelo exponencial de renovación que supone que el agua que llega a dicho almacenamiento se mezcla con el agua existente previamente en un tiempo relativamente corto, aflorando después de dicho mezclado (Plata et al, 1994b). Si llamamos  $V$  al volumen de agua del almacenamiento,  $R$  a la recarga anual media considerada igual a la descarga,  $C_0(t)$  a la función de entrada de tritio (datos de la figura 2),  $C(t)$  a la función de salida (concentración de tritio del manantial en función del tiempo) y  $\lambda$  a la constante de desintegración ( $\lambda = \ln 2 / 12,33 = 0,0562 \text{ años}^{-1}$ ), el balance de tritio puede expresarse por la siguiente ecuación diferencial:

$$\text{Entradas} - \text{Salidas} - \text{Desintegración} = \text{Acumulación}$$

$$R.C_0(t) - R.C(t) - \lambda.V.C(t) = V(dc/dt) \quad (2)$$

Introduciendo el parámetro conocido como tiempo de renovación  $\tau$  dado por la relación  $V/R$ , la integración de esta ecuación conduce a la expresión siguiente:

$$C(t) = \frac{1}{\tau} \int_{1953}^t C_0(t') \exp\left[\left(\lambda + \frac{1}{\tau}\right)(t-t')\right] dt' \quad (3)$$

donde  $t'$  es la variable de integración y  $t$  el tiempo actual en que se han tomado las muestras ( $t-t'$  = tiempo transcurrido entre cada año posterior a 1953 y el momento actual).

La ecuación se resuelve como un sumatorio de datos anuales prefijando un valor de  $\tau$  y calculando la concentración de tritio en la salida del manantial con los datos de la figura 2. El cálculo se repite para diferentes valores de  $\tau$  hasta encontrar un valor de la concentración que coincida con el medido experimentalmente. El valor de  $\tau$  que cumple esta condición proporciona el número de años necesarios para renovar la totalidad del agua del almacenamiento subterráneo. Multiplicando este tiempo por el caudal medio del manantial, se obtiene de forma aproximada el volumen de dicho almacenamiento.

Por otra parte, se ha comprobado que las aguas o lixiviados procedentes de los vertederos de residuos presentan a menudo concentraciones de tritio excepcionalmente altas debido a la presencia de restos de dispositivos de señales fosforescentes que utilizan a este radioisótopo para la activación de los productos luminiscentes. En varios vertederos de Europa se han encontrado concentraciones de tritio en los lixiviados que ascienden a varios miles de unidades de tritio. En el vertedero de Santovenia investigado por el autor, la concentración medida en los lixiviados ascendió a 32,5 UT, la cual es entre dos y tres veces mayor que la concentración máxima que puede esperarse para las aguas subterráneas recientes de la Península Ibérica. Estas altas concentraciones de tritio pueden utilizarse como trazador conservativo para investigar de una forma directa y fehaciente la eventual polución de los acuíferos de la zona donde se encuentra el vertedero. Debe tenerse en cuenta que el tritio se encuentra incorporado en la propia molécula de agua (THO) y, por tanto, tiene un comportamiento en el medio subterráneo idéntico al de las aguas naturales, cosa que no sucede con la mayor parte de los componentes disueltos en éstas.

El tritio natural del agua permite el estudio directo de la infiltración en la zona no saturada del emplazamiento previsto para un futuro emplazamiento. La técnica se basa en la medida de perfiles de tritio en la humedad asociada a los materiales del subsuelo dentro de esta zona no saturada. Para ello se extraen testigos inalterados utilizando una máquina que perfora en seco. El agua de estos testigos se extrae por destilación en vacío a una temperatura de unos 110°C y se recoge en una trampa enfriada con nitrógeno líquido o nieve carbónica. La cantidad de agua extraída por unidad de volumen del testigo proporciona además la humedad volumétrica del tramo estudiado. Un ejemplo de este ensayo se muestra en la figura 4 y corresponde al perfil obtenido en el emplazamiento previsto para un vertedero de residuos industriales que se proyectaba construir en el tér-

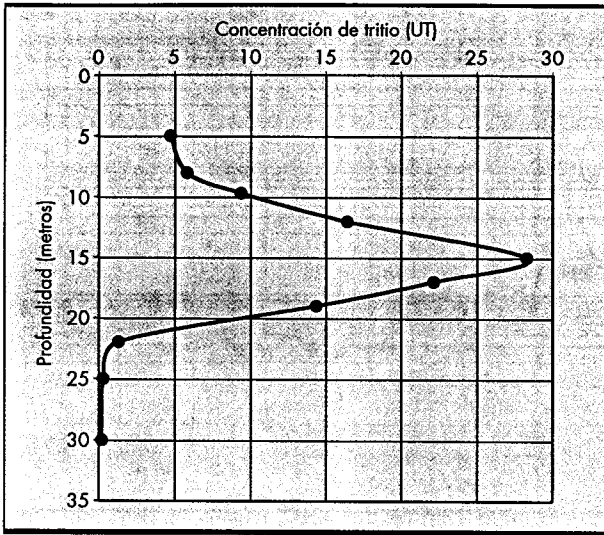


FIGURA 4. Perfil de tritio natural obtenido en la zona no saturada del emplazamiento de un vertedero situado en el término municipal de Medina del Campo (Valladolid).

mino municipal de Medina del Campo (Valladolid). La zona no saturada estaba formada por gravas y arenas polimétricas hasta unos 7 metros de profundidad y por una alternancia de arenas finas muy compactas y arcillas de edad terciaria para profundidades mayores. El nivel piezométrico se encontraba a unos 80 metros de profundidad. La forma del perfil de la figura 4 indica de forma inequívoca que el pico de concentración de tritio que se localiza a unos 15 metros de profundidad tiene que corresponder al pico de las precipitaciones correspondiente al año 1963 mostrado en la figura 2. Sin embargo, para el cálculo de la tasa de infiltración, resulta más preciso utilizar el frente inferior del perfil de tritio, que se ubica a una profundidad de unos 22 metros. Este frente correspondería a las precipitaciones del año 1953. Por tanto, puede decirse que toda el agua contenida en el terreno por encima de esta profundidad se debe a la recarga producida desde el año 1953 hasta el año 2001, fecha en que se realizó el ensayo, es decir, durante un periodo igual a 48 años. Los datos obtenidos para la humedad volumétrica entre la superficie del terreno y 22 metros de profundidad proporcionaron un espesor de lámina de agua de 4,38 metros. La recarga anual media se obtiene dividiendo este espesor por el periodo de 48 años, dando un valor de 91,2 mm/año, el cual representa el 19% de la precipitación media de la zona. La alta permeabilidad de los materiales superficiales se consideró responsable de la elevada tasa de recarga.

#### 4.4. CARBONO-14

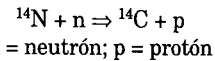
Dado que los vertederos de residuos suelen ubicarse en formaciones geológicas de muy baja permeabilidad, las aguas subterráneas contenidas en las mismas, así como en las formaciones subyacentes, son, por lo general, antiguas y se encuentran por ello exentas de tritio. Cuando esto se cumple, la datación con carbono-14 puede proporcionar una información adicional de gran utilidad para la evaluación de los riesgos de contaminación de los acuíferos de la zona con productos provenientes del vertedero. Un caso importante lo tenemos en el vertedero antes mencionado de Santovenia. Este municipio utiliza aguas subterráneas extraídas de pozos profundos situados en una zona que podría estar afectada por los efluentes del vertedero en caso de accidente. Se demostró que estas aguas proceden de un acuífero

confinado, que no contiene tritio y que el carbono-14 proporcionó para las mismas una edad media superior a 10.000 años. Esto demostró que el riesgo de contaminación resulta despreciable.

Como se sabe, el carbono-14 incorporado a las especies carbonatadas disueltas en el agua es una herramienta clásica de "datación" de aguas subterráneas. Sin embargo, debido a los procesos químicos a los que pueden encontrarse sometidas estas especies carbonatadas durante la evolución de las aguas subterráneas desde el momento de su infiltración hasta que alcanza el punto de muestreo, la "edad" del agua no puede obtenerse de una forma precisa. Pero, además, es importante tener en cuenta, como regla general, que las aguas extraídas por bombeo de un acuífero son siempre una mezcla de aguas de diferentes edades. Debido a esto la edad media obtenida a través de la datación con carbono-14 no puede considerarse, rigurosamente, cierta, sino que representa un valor medio aproximado de la banda de edades de esta mezcla de aguas. Esto es consecuencia, por una parte, de la dispersividad inherente al flujo subterráneo y, por otra, al mezclado durante el bombeo de aguas almacenadas en diferentes estratos.

La técnica tiene interés, sobre todo, en el caso de acuíferos confinados con una zona de recarga bien definida. En el este caso, la edad media del agua aumenta a medida que nos alejamos de esta zona de recarga. Si la composición química del agua, especialmente la de las especies carbonatadas, se conserva constante dentro del acuífero, las diferencias de concentración de <sup>14</sup>C para diferentes distancias a la zona de recarga puede interpretarse en términos de tiempo de tránsito y, por tanto, de edad real del agua.

El carbono-14 es un isótopo radiactivo del carbono que se desintegra por emisión de partículas beta de 156 KeV de energía máxima, con un período de semidesintegración de 5730 años. Este isótopo se genera de forma continua en la alta atmósfera por interacción de los neutrones liberados por la radiación cósmica con el nitrógeno-14, de acuerdo con el proceso:



El tiempo medio de permanencia del <sup>14</sup>C en la atmósfera es inferior a 5 años y su intercambio con los seres vivos es muy rápido. Debido a ello y a la larga vida media del <sup>14</sup>C, la actividad específica (becquerelios por gramo de carbono) de éste en la atmósfera y en todos los seres que participan del ciclo biológico alcanza un valor constante para cualquier lugar de la Tierra. Dicha actividad específica ha tenido hasta finales del siglo XIX un valor medio de 13,58 desintegraciones por minuto por cada gramo de carbono (0,226 Bq/g).

Cuando el carbono queda aislado del ciclo biológico como consecuencia de la infiltración del agua en el subsuelo, la actividad específica del carbono disminuye en función del tiempo de acuerdo con la ley exponencial de desintegración radiactiva dada por la ecuación siguiente:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}, \text{ o bien } A_t = A_0 e^{-\ln 2 / t_{1/2}} \quad (4)$$

siendo:

$A_t$  = actividad al cabo del tiempo  $t$ .

$A_0$  = actividad inicial (0,226 Bq/g).

$\lambda$  = constante de desintegración.

$t_{1/2}$  = período de semidesintegración.

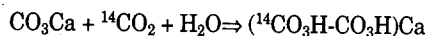
Teniendo en cuenta el valor de  $t_{1/2}$  indicando anteriormente para el <sup>14</sup>C, la edad  $t$  viene dada por la expresión siguiente:

$$t = 8267 \ln \frac{A_0}{A_t} \quad (5)$$

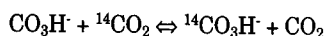
En la práctica, la actividad de la muestra se compara con la de un patrón universal de carbono-14 moderno y se expresa como tanto por ciento  $P_m$ . La edad viene dada entonces por la ecuación siguiente:

$$t = 8267 \ln \frac{100}{P_m} \quad (6)$$

Esta ecuación es válida para dataciones de materiales de tipo arqueológico, donde el carbono de la muestra permanece inalterado a través del tiempo. Pero esto no ocurre en el caso del agua subterránea. El  $^{14}\text{C}$  llega a ésta por disolución de  $\text{CO}_2$  atmosférico durante la precipitación, pero, sobre todo, por disolución de  $\text{CO}_2$  del suelo durante el proceso de infiltración. La presión parcial de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera es próxima a  $10^{-3.5}$  bar, mientras que, en la capa superficial del suelo, es 10 a 100 veces mayor. Esto se debe al  $\text{CO}_2$  aportado por las plantas en su proceso respiratorio y a la descomposición de los restos de las mismas. Por tanto, en estas condiciones, la mayor parte del  $\text{CO}_2$  arrastrado por el agua durante su infiltración procede de esta capa superficial del suelo. Al carbono incorporado al agua por este proceso se llama **carbono biogénico**. Este  $\text{CO}_2$  proporciona al agua un carácter ácido (ácido carbónico) y hace que ésta reaccione con los carbonatos existentes en el medio sólido de acuerdo con el proceso:



Es decir, se forma un bicarbonato cálcico, en el cual un átomo de carbono procede del  $\text{CO}_2$  y el otro del carbonato del medio. Pero, salvo casos excepcionales, los carbonatos del medio son de formaciones geológicas muy antiguas y por ello no contienen  $^{14}\text{C}$ . Por tanto, se produce una transferencia al agua de carbono antiguo, que hace que disminuya la actividad específica del carbono total. De acuerdo con el proceso anterior, todo el carbono existente en forma  $\text{CO}_2$  y la mitad del carbono que está en forma de bicarbonato serían carbono biogénico, es decir, carbono aportado por el agua durante su infiltración. Por tanto, según esto, bastaría un simple análisis químico del agua para determinar un factor de corrección que corrigiera la edad por efecto del aporte de carbono antiguo procedente del medio. Sin embargo, el proceso es más complicado. Una vez que se alcanza el equilibrio definido por la ecuación dentro de la zona no saturada, se tiene un sistema formado por agua que contiene  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_3\text{H}^-$  en equilibrio, en contacto con una fase gaseosa que contiene  $\text{CO}_2$  biogénico con carbono moderno. En tales condiciones, se produce un intercambio isotópico entre este  $\text{CO}_2$  y las especies carbonatadas del agua del tipo siguiente:



La constante de equilibrio de este intercambio depende de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en la zona no saturada y de la temperatura. Su resultado es un aumento de la actividad específica del  $^{14}\text{C}$  en el carbono total del agua.

Aparte de los dos procesos anteriores, hay otras reacciones químicas que pueden producirse en el subsuelo y que pueden alterar la actividad específica del carbono-14 del agua. Estas son, principalmente, las siguientes:

- 1) Meteorización de silicatos.
- 2) Disolución de carbonatos por ácidos húmicos.
- 3) Reducción de sulfatos por gas metano.
- 4) Oxidación de restos orgánicos de plantas.
- 5) Precipitación de carbonatos por efecto del ión común (disolución de yeso).
- 6) Aporte de  $\text{CO}_2$  de origen volcánico, etc.

Debido a estos procesos, la edad dada por el  $^{14}\text{C}$  tiene que ser corregida utilizando métodos que se basan en el contenido de  $^{13}\text{C}$  y en la composición química del agua. El  $^{13}\text{C}$  es un isótopo estable del carbono que es asimilado por las plantas de forma más lenta que el  $^{12}\text{C}$ . Esto hace que el carbono biogénico tenga una concentración de  $^{13}\text{C}$  menor que el existente en los carbonatos del medio rocoso, generalmente, de origen marino. Esta diferencia de contenido de  $^{13}\text{C}$  permite determinar, de forma aproximada, el tanto por ciento de carbono presente en la muestra de agua que procede del carbono biogénico y corregir de esta manera la ecuación 6 utilizando este valor en lugar del término 100. Para mayor información sobre los métodos de corrección de la edad, se remite al lector a las referencias Gupta y Polach 1985, IAEA 1983, Fritz y Fontes 1980, Coleman y Fry 1991 y Bowen 1988.

Las muestras para  $^{14}\text{C}$  se toman precipitando las especies carbonatadas disueltas en el agua en forma de  $\text{CO}_2\text{Ba}$  adicionando solución de  $\text{NaOH}$  exenta de  $\text{CO}_2$  suficiente para tener un pH superior a 12 y solución de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ . Dependiendo del contenido en estas especies, se precisan entre 50 y 150 litros. La técnica analítica más usual precisa entre 3 y 5 gramos de carbono, si bien hay técnicas más sofisticadas que permiten el análisis del  $^{14}\text{C}$  en muestras de unos pocos miligramos de carbono. Por las razones antes indicadas, además del  $^{14}\text{C}$ , hay que analizar el  $^{13}\text{C}$  y los componentes químicos mayoritarios del agua. Estos últimos análisis se utilizan para algunos métodos de corrección de la edad y, además, permiten analizar la evolución química de las aguas subterráneas en su recorrido a través del medio.

Frecuentemente, el agua extraída por bombeo de un pozo es una mezcla de las aguas contenidas en diferentes estratos o niveles permeables. En estos casos, pueden mezclarse aguas muy antiguas (por ejemplo, de varios miles de años de edad) exentas de tritio con aguas recientes de niveles superiores que contienen tritio, dando una concentración media de este radioisótopo, generalmente, inferior a 1 UT. La edad proporcionada por el  $^{14}\text{C}$  en estos casos no representa la edad media del agua, que sería la dada por la expresión  $t_{\text{media}} = ft_1 + (1-f)t_2$ , siendo  $f$  la fracción del componente moderno de edad  $t_1$ . Ello se debe al carácter exponencial (logarítmico) de la ecuación con la que se calcula la edad (ecuación 5). Por ejemplo, si se mezcla agua de 30.000 años de edad con un 10% de agua de 100 años, la edad media que se obtiene con esta ecuación es de 17.348 años en lugar de 27.010 años, como daría la expresión anterior. Un ejemplo de lo anterior se observó en las aguas subterráneas analizadas en el vertedero de Medina del Campo. A pesar de que el perfil de tritio medido en la zona no saturada del emplazamiento previsto para el vertedero indicó que por debajo de 22 metros el agua no contenía tritio (figura 4), las muestras tomadas en tres pozos situados a pocos kilómetros de distancia de esta zona, con nivel piezométrico situado entre 60 y 80 metros de profundidad, dieron concentraciones de 0,49, 0,39 y 0,86 UT, respectivamente. Este hecho, apoyado por la presencia de concentraciones significativas de ión  $\text{NO}_3^-$  (16, 17 y 28 mg/l), reflejaba la presencia de un componente de agua moderna. El  $^{14}\text{C}$  proporcionó unas edades medias corregidas de 220, 2990 y 1040 años, que se consideraron demasiado bajas debido a la presencia de aguas modernas.

Por último, debe indicarse que las explosiones nucleares que tuvieron lugar, principalmente, durante el período 1952-1962 produjeron un incremento considerable en la actividad específica del  $^{14}\text{C}$  en el  $\text{CO}_2$  atmosférico, que, en el caso del Hemisferio Norte, se alcanzó un valor próximo al 185% de la que existía antes de estas explosiones. Este exceso de  $^{14}\text{C}$  puede utilizarse de la misma forma que el tritio para identificar aguas infiltradas con posterioridad a 1954. Valores de concentración próximos o superiores al 100% de carbono moderno indican la presencia de  $^{14}\text{C}$  procedente de las explosiones nucleares.



#### 4.5. HIDROQUÍMICA

Como es bien sabido, la Hidroquímica es una herramienta básica para la mayor parte de los estudios hidrogeológicos. El análisis de la composición química del agua permite, por una parte, la identificación de grupos o familias de aguas presentes en la zona del estudio y, por otra, la investigación de las relaciones existentes entre estas familias, así como entre el agua y las rocas del medio. Asimismo, en combinación con el tritio, puede permitir la diferenciación entre aguas recargadas recientemente y aguas que llevan largos períodos de tiempo almacenadas en el subsuelo. La química del agua en relación con estudios hidrogeológicos ha sido tratada de forma extensa por numerosos autores (Custodio y Llamas, 1983 y Appelo y Postma, 1994). En el presente trabajo se presentan solamente algunas nociones básicas que pueden servir de orientación a técnicos poco expertos en este tema.

##### 4.5.1. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Un parámetro tan simple y fácil de medir sobre el terreno como es la conductividad eléctrica del agua proporciona siempre informaciones muy valiosas en estudios de vertederos. Como se sabe, la conductividad representa la capacidad del agua para conducir electricidad representada por la intensidad de corriente que circula entre dos electrodos de 1 cm<sup>2</sup> de superficie sumergidos en el agua y situados a una distancia de 1 cm, entre los cuales se aplica una diferencia de potencial de 1 voltio. La conductividad es la inversa de la resistividad. Esta última se expresa en ohmios-cm. Por tanto, la conductividad viene dada en (ohmios-cm)<sup>-1</sup>, unidad que se denomina como Siemens/cm (S/cm) en honor al científico alemán. Esta unidad es muy elevada para los valores que se encuentran, normalmente, en aguas naturales y, por esta razón, se utilizan los submúltiplos mS/cm y µS/cm.

La conductividad del agua aumenta con la temperatura en una razón aproximada de 2% por grado centígrado. Por lo general, los equipos de medida utilizados, que se denominan termocoductivímetros, miden también la temperatura y corrigen de forma automática el efecto de ésta, proporcionando la conductividad referida a una temperatura constante de 20°C o de 25°C. Obviamente, la conductividad del agua aumenta con la concentración de sales disueltas. El agua destilada tiene una conductividad muy próxima a cero. Existe una relación empírica aproximada entre la conductividad (K) a 25°C y la cantidad total de sólidos disueltos (SDT) dada por la expresión siguiente:

$$STD (mg/l) = (0,75 \pm 0,12)K (\mu S/cm) \quad (7)$$

Asimismo, la conductividad suele relacionarse con el número de miliequivalentes por litro (meq/l)<sup>1</sup> por medio de la relación siguiente:

$$\Sigma \text{aniones} (meq/l) = \Sigma \text{cationes} (meq/l) = K/100 (\mu S/cm) \quad (8)$$

Esta relación es válida para una conductividad inferior a 2.000 µS/cm. Las aguas con una conductividad inferior a 1.000 µS/cm se denominan aguas dulces. Por encima de este valor y hasta 35.000 µS/cm (conductividad aproximada del agua del mar) se describen como aguas saladas y a partir de aquí se llaman salmueras.

Aparte del valor absoluto de la conductividad del agua, interesa casi siempre estudiar la variación de este parámetro de

unos puntos a otros dentro de la zona comprendida en el estudio. Pero además, es muy importante determinar la variación de este parámetro en tres dimensiones, lo cual exige la medida de perfiles de conductividad en las columnas de agua de los sondeos o pozos existentes en la zona. El estudio de la conductividad del agua es un medio fácil y barato para identificar familias de agua. Esta identificación sirve de base para seleccionar las muestras de agua que deben ser sometidas a análisis químico detallado de los componentes disueltos.

Los perfiles de conductividad y, a veces también de temperatura, en sondeos proporcionan una información inicial muy valiosa en relación con la renovación del agua en los materiales del medio. Por lo general, las aguas que llevan almacenadas tiempos muy largos en el subsuelo presentan conductividades elevadas. Lo contrario sucede con las aguas de rápida renovación. Un ejemplo ilustrativo de este tipo de perfiles obtenido en el vertedero de Santovenia se muestra en la figura 5. La baja conductividad del tramo superior hasta unos 20 metros de profundidad indica que se trata de aguas con una renovación rápida al contrario de lo que sucede con las aguas del tramo inferior. La temperatura apoya asimismo esta hipótesis. Como regla general, puede decirse que las aguas de mayor salinidad suelen corresponder a tramos del sondeo con flujo más lento. La estabilidad de la columna de agua exige que las aguas de mayor densidad se localicen en los tramos inferiores de los sondeos. Esta densidad depende, como es obvio, del contenido salino, pero también de la temperatura. Columnas inestables con aguas más densas en tramos superiores son poco frecuentes y sólo se explican por la presencia de flujos subterráneos independientes en los estratos atravesados por el sondeo.

##### 4.5.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA

En la mayoría de los casos, la información obtenida puede mejorarse de forma importante si, además de la conductividad, se realizan análisis químicos completos de los componentes mayoritarios contenidos en el agua (algunas veces, también los componentes minoritarios pueden ser importantes). La selección de los puntos de muestreo puede hacerse a partir de los valores de conductividad medidos en campo. Dado que los estudios se realizan en zonas de reducidas dimensiones, puede suponerse, en principio, que todas las aguas que tengan una misma o parecida conductividad tienen también una composición química similar. Esta información puede utilizarse para reducir el número de análisis. Salvo casos excepcionales, los iones mayoritarios disueltos en el agua son los siguientes:

Aniones: Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Cationes: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>.

El ión CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se encuentra en el agua con una concentración significativa sólo cuando el pH es mayor de 8,3 y llega a ser predominante con respecto al ión CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> a partir de un valor del pH mayor de 10,2. Aparte de estos iones, es preciso medir el pH y la conductividad o la cantidad total de sólidos disueltos. La concentración de sílice (SiO<sub>2</sub>) puede ser interesante en el caso de aguas procedentes de materiales graníticos, así como si se trata de aguas termales, las cuales pueden contener concentraciones elevadas de este componente. Asimismo, en algunos casos, pueden tenerse altas concentraciones de los iones Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>.

La conductividad, el pH, la temperatura, así como las concentraciones de CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> deben determinarse en campo debido a su carácter no conservativo. Para el análisis de los cationes, se recomienda tomar muestras de agua aciduladas con unas gotas, preferentemente, de ácido nítrico hasta tener un pH menor de 2. De esta forma se evita la posible precipitación de los iones alcalino-térreos y metales pesados producida por un eventual aumento del pH.

<sup>1</sup> meq/l equivale a la relación entre el peso atómico o molecular dividido por la valencia. Por ejemplo, para el Ca<sup>2+</sup>, con un peso atómico igual a 40,078 g, el equivalente químico vale la mitad, es decir, 20,039 g (1 meq=20,039 mg). Para el ión SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, el peso molecular es 32+(4x16)=96 g y el equivalente químico 48 g.

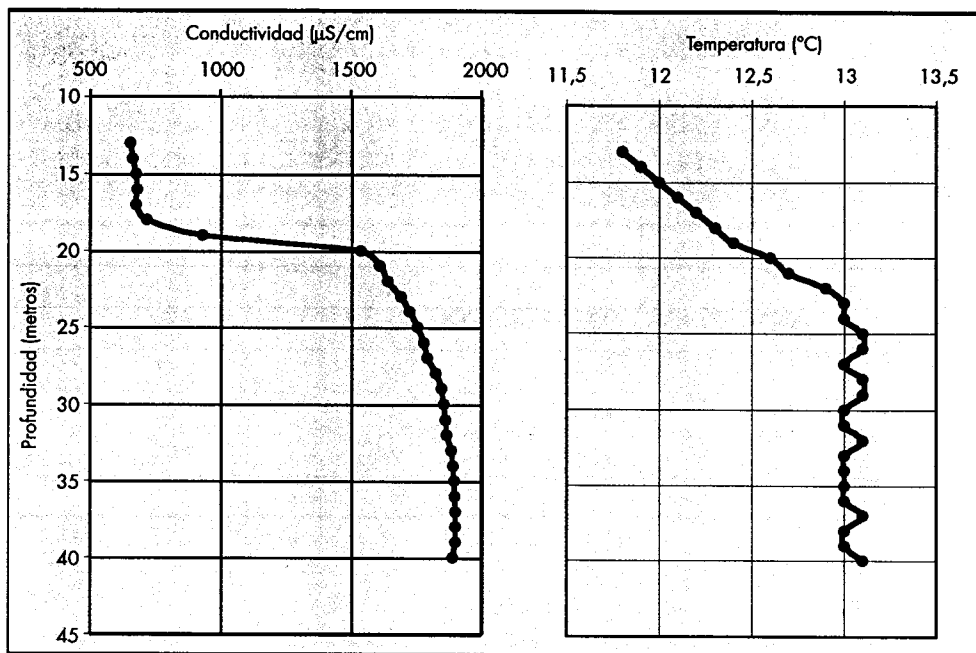


FIGURA 5. Perfiles de conductividad y temperatura obtenidos en el sondeo 985 del vertedero de Santovenia (Valladolid).

Se indican a continuación los minerales que suelen aportar los diferentes componentes mayoritarios del agua, así como las concentraciones más frecuentes de los mismos en aguas no contaminadas (valores entre paréntesis):

**Ión cloruro:** rocas salinas o evaporíticas y, en menor grado, la atmósfera (2 a 80 mg/l).

**Ión bicarbonato:** rocas carbonatadas (calcita, dolomía, aragonito, magnesita, etc.) y materia orgánica (0 a 350 mg/l).

**Ión sulfato:** yeso, oxidación de sulfuros y, menor grado, atmósfera (1 a 1000 mg/l).

**Ión nitrato:** oxidación de materia orgánica y atmósfera (0,1 a 15 mg/l, si bien con nitratos procedentes de abonos minerales o de aguas altamente contaminadas por productos orgánicos, se pueden alcanzar concentraciones superiores a 1 g/l).

**Ión Na<sup>+</sup>:** rocas salinas o evaporíticas, feldespatos, zeolitas y atmósfera (2 a 50 mg/l).

**Ión K<sup>+</sup>:** feldespatos y mica (0,5 a 10 mg/l).

**Ión Ca<sup>++</sup>:** rocas carbonatadas, yeso, feldespatos, piroxeno y anfíboles (2 a 200 mg/l).

**Ión Mg<sup>++</sup>:** dolomita, serpentina, piroxeno, anfíboles, olivina y mica (1 a 50 mg/l).

Debe indicarse que la solubilidad de los minerales aumenta fuertemente con la presencia de otros iones disueltos en el agua. Ello se debe a que estos iones producen un blindaje electrostático del ión en cuestión modificando lo que se denomina actividad iónica o concentración efectiva, que es en definitiva la que determina la solubilidad. Por ejemplo, la solubilidad del yeso en agua destilada a 25°C asciende a 860 mg/l. Sin embargo, dicha solubilidad aumenta hasta un valor próximo a 3 g/l si se trata de una solución que contenga 4 g/l de ClNa. En el caso del carbonato cálcico (calcita), su solubilidad es muy baja, concretamente, de 6 mg/l, que corresponden a 2,4 mg/l de ión Ca<sup>++</sup>. Sin embargo, las concentraciones de este ión que se encuentran en las aguas subterráneas que están en contacto con rocas carbonatadas suelen ser mayores, superando, a veces, el valor de 100 mg/l. La explicación se tiene en la disolución de roca por acción del ácido carbónico producido por el CO<sub>2</sub> del

suelo. Se forma así bicarbonato cálcico, cuya solubilidad en agua es mucho más elevada. La presencia de CO<sub>2</sub> y, por tanto, de CO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> en el agua hace que exista un equilibrio entre CO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, que dependen del pH del agua.

En líneas generales, puede decirse que, cuando el agua contiene, como componentes mayoritarios, bicarbonatos de calcio y de magnesio y se encuentra saturada en calcita, su conductividad suele variar entre 300 y 600 µS/cm, dependiendo del pH, de la temperatura y de la presencia de otros iones. Cuando el componente mayoritario es sulfato cálcico y el agua se encuentra saturada en yeso, la conductividad suele variar entre 1500 y 3500 µS/cm, dependiendo asimismo de las concentraciones de los otros iones presentes en el agua. Conductividades mayores de 3500 µS/cm implican, generalmente, la presencia de cloruro sódico o, menos frecuentemente, sulfato sódico como componentes adicionales o mayoritarios. El sulfato sódico no suele encontrarse como tal en las rocas y deriva del intercambio de iones Ca<sup>++</sup> con iones Na<sup>+</sup> de los materiales arcillosos.

A efectos prácticos, resulta de gran interés comparar el producto de solubilidad<sup>2</sup> con el producto de las concentraciones efectivas o actividades de los mismos iones obtenidas para la muestra de agua analizada. Denominando a este último producto como producto iónico experimental (PIE), el estado de saturación de la muestra analizada viene reflejado por la relación  $R_s = PIE / K_s$ . Si se cumple  $R_s = 1$ , se tiene una solución saturada en equilibrio con la fase sólida. Si se cumple  $R_s < 1$ , se tiene subsaturación y si se cumple  $R_s > 1$ , se tiene sobresaturación. Con el objeto de facilitar la expresión de las condiciones de saturación en el caso de tener grandes desviaciones de la relación anterior, suele utilizarse el llamado índice de saturación (IS), dado por la expresión:

$$IS = \log (PSE / K_s) \quad (9)$$

Si se cumple  $IS = 0$ , se tiene equilibrio entre el mineral y la

2 El producto de solubilidad de un compuesto A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> viene dado por la expresión  $K = [A]^a[B]^b$ , donde el paréntesis cuadrado hace referencia a la actividad iónica.

Componente	Acuífero	Lixiviado	Componente	Acuífero	Lixiviado
pH	7,6	7,3	DQO	0,5	3957
K a 20°C (mS/cm)	2,44	18,4	DBO	<2	1675
Sulfatos	1600	250	Amoníaco (NH <sub>3</sub> )	≈0	600
Cloruros	49	12920	Fenoles	≈0	7,4
Nitratos	32	4,4	Cromo	≈0	1,2
Bicarbonatos	221		Hierro	≈0	0,32
Calcio	469	920	Cinc	≈0	0,13
Magnesio	83	458	Níquel	≈0	0,37
Sodio	22	2838	Vanadio	≈0	0,15
Potasio	3,7	629	Bario	≈0	2,0

TABLA 1. Composición química de los lixiviados del vertedero de Santovenia en comparación con las aguas del acuífero contiguo.

solución acuosa. Si  $IS < 0$ , se tiene subsaturación y, si  $IS > 0$ , se tiene sobresaturación. Dado que los valores de  $K_s$  dependen de una forma compleja de la temperatura, del pH y de la presencia de otros iones disueltos en el agua, la determinación de los índices de saturación suele hacerse utilizando programas de computador desarrollados al efecto, tales como WATEQF, PHREEQE o el más moderno PHREEQC, PHRQPITZ, etc. Este último programa ha sido desarrollado, especialmente, para el caso de soluciones acuosas de salinidad elevada (salmueras).

Frecuentemente, para comprender la evolución química de las aguas subterráneas y facilitar la interpretación de los resultados se utilizan diversos índices químicos, tales como las relaciones iónicas  $rMg/rCa$  ( $r$  es la concentración expresada en meq/l),  $rK/rNa$ ,  $rCl/rCO_3H$ ,  $rSO_4/rCl$ ,  $(rCl-r(Na+K))/rCl$  conocido como índice de cambio de base, entre otros. Asimismo, se utilizan diagramas tales como los diagramas de Piper, que ilustran sobre la calidad química de las aguas con independencia de su concentración y el de Schöller, que ilustra, además, sobre los contenidos iónicos absolutos. La presentación de los resultados puede realizarse también mediante la elaboración de mapas hidroquímicos que indican la distribución en el espacio de diferentes parámetros químicos, tales como conductividad, índices de saturación, alcalinidad o concentración de ión  $CO_3H$ , concentración de  $NO_3$ , índices químicos relevantes, etc. Algunos de estos mapas informan directamente sobre la contaminación de las aguas subterráneas y sobre la localización e importancia de un determinado foco de contaminación, por ejemplo, del vertedero.

Obviamente, en casos de aguas contaminadas con productos residuales procedentes de los vertederos, puede ser conveniente analizar otros componentes. Ello se refleja en los datos de la tabla 1 donde se compara la composición química de los lixiviados producidos en el vertedero de Santovenia con la de las aguas subterráneas más representativas del entorno inmediato. Las concentraciones están expresadas en mg/l. Se observa que determinados componentes, tales como conductividad (K), cloruros, magnesio, sodio, potasio, DQO (demanda química de oxígeno), DBO (demanda bioquímica de oxígeno), amoníaco y algunos más pueden servir de excelentes trazadores para analizar una eventual contaminación del acuífero con aguas procedentes del vertedero. Debido a su carácter conservativo, sobresalen a este respecto los cloruros, nitrógeno total, sodio y potasio. La mayor parte de los compuestos químicos en los que intervienen estos elementos son solubles en agua y se desplazan en el medio de forma muy similar a ésta.

## 5. REFERENCIAS

- APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. (1994). *Geochemistry, ground-water and pollution*. 2nd ed. Balkema Publishers, Rotterdam. 536 p.
- BOWEN, R. (1988). *Isotopes in the Earth Sciences*. 1st ed. Elsevier Science Publishers, B.V., New York. 632 p.
- COLEMAN, D.C.; FRY, B. (Eds.) (1991). *Carbon isotope techniques*. Academic Press Inc, San Diego. 265 p.
- CUSTODIO, E.; LLAMAS, R. (Eds.) (1983). *Hidrología Subterránea 2nd ed.* Ediciones Omega, SA, Barcelona. 2350 páginas.
- FAURE, G. (1986). *Principles of Isotope Geology*. 2nd ed. Vol. I. John Wiley & Sons, New York. 589 p.
- FERRONSKY, V.I.; POLYAKOV, V.A. (1982). *Environmental isotopes in the hydrosphere*. John Wiley & Sons, Chichester. 466 p.
- FRITZ, P.; FONTES, J.C. (Eds.) (1980). *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. 1st ed. Vol. 1 and 2. The Terrestrial Environment, A. Elsevier Scientific Publishing Company, New York. 545 p. and 557 p.
- GUPTA, S.K.; POLACH, H.A. (1985). *Radiocarbon dating practices at ANU*. Radiocarbon Laboratory, ANU, Canberra. 169 p.
- IAEA (1981). *Stable isotope hydrology. Deuterium and oxygen-18 in the water cycle*. TRS 210. IAEA, Vienna. 343 p.
- IAEA (1983). *Guidebook on nuclear techniques in hydrology*. 1983 Edition. IAEA, Vienna. 441 p.
- IAEA (1992). *Statistical treatment of environmental isotope data in precipitation 2nd ed.* Technical Report Series No. 331. IAEA, Vienna. 784 p.
- MAZOR, E. (1991). *Applied chemical and isotopic groundwater hydrology*. Open University Press, London. 279 p.
- PLATA, A. (1994a). *Composición isotópica de las precipitaciones y aguas subterráneas de la Península Ibérica*, Monografías, ISSN 0211-8203, 328 pág., CEDEX, MOPTMA, Madrid.
- PLATA, A.; PÉREZ, E.; DÍAZ, M. F., LUNA, E.; DELGADO, C. (1994b). *Tiempo de renovación del agua en el acuífero cársico de Campo de Montiel obtenido a partir del tritio de origen termónuclear*, VI Congreso de Geoquímica de España, 18-22 Octubre 1995, Soria, España.