

La modelación hidrogeoquímica como herramienta en estudios hidrogeológicos.

D. E. Martínez⁽¹⁾, E. M. Bocanegra⁽²⁾ y M. Manzano⁽³⁾

(1) CONICET – Centro de Geología de Costas y del Cuaternario, Universidad Nacional de Mar del Plata.
Casilla de Correo 722 (7600) Mar del Plata, Argentina. demarti@mdp.edu.ar

(2) Centro de Geología de Costas y del Cuaternario, Universidad Nacional de Mar del Plata – CIC.
Casilla de Correo 722 (7600) Mar del Plata, Argentina. ebocaneg@mdp.edu.ar

(3) Unidad Asociada de Hidrología Subterránea, Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Universidad Politécnica de Cataluña. Jordi Girona 1-3, edificio D", 08034 Barcelona, España. marisol.manzano@upc.es

RESUMEN

La teoría termodinámica permite predecir cómo reaccionarán los componentes en sistemas de diferente complejidad, aún los multifases y multicomponentes, y cuál será el estado final (estado de equilibrio) del sistema una vez finalizadas las reacciones. La aplicación de estos conceptos es de gran utilidad en aguas subterráneas, permitiendo comprender el origen de la composición de las mismas y la causa de sus variaciones espaciales y temporales.

La complejidad de los cálculos que requieren los modelos de equilibrio, consecuencia de la complejidad de los sistemas hidrogeoquímicos reales y de la necesidad de utilizar procedimientos iterativos, se ve superada gracias a la ayuda de códigos de computación diseñados a tal efecto. Los códigos de computación existentes hoy en día resuelven dos tipos de modelos: modelos directos y modelos inversos. Los modelos directos son aquellos en los cuales conocida la composición inicial de una solución y establecidas las reacciones hidrogeoquímicas que se piensa tienen o tendrán lugar en el sistema, se obtiene como resultado una solución final que es el producto de esas reacciones. Permiten hacer predicciones acerca del funcionamiento de un sistema y son especialmente útiles en el caso de situaciones hipotéticas o con un elevado nivel de incertidumbre respecto a las características reales del medio. Los modelos inversos son aquellos en que, conocidas la composición inicial y final de una solución caracterizada a lo largo de una línea de flujo, y los minerales y gases presentes en el medio, calculan mediante balance de masas cuáles son las reacciones que pueden explicar los cambios de composición observados entre los dos puntos extremos y en qué magnitud pueden ocurrir (transferencia de masa entre las distintas fases). Son de especial utilidad para identificar los conjuntos de procesos plausibles en el medio estudiado.

En este trabajo se discute la utilidad de usar modelos hidrogeoquímicos sencillos, tanto directos como inversos, para contrastar hipótesis hidrogeológicas. La discusión se ilustra con cuatro ejemplos de aplicación de modelos hidrogeoquímicos a sistemas naturales. Se discuten las limitaciones de los modelos aplicados en cada caso y la utilidad de los resultados obtenidos.

Palabras clave: *Hidrogeoquímica, Modelación, Equilibrio químico, Soluciones*

The hydrogeochemical modeling as a tool for hydrogeological studies.

ABSTRACT

By means of the thermodynamic theory the final state, referred to as equilibrium state, of systems with many phases and components can be predicted. The chemical equilibrium concept can be successfully applied to many groundwater systems in order to predict the natural changes in complex cases.

The complexity of the calculations involved in equilibrium models, resulting from the complexity of the systems themselves and from the need to use iterative procedures, was significantly simplified by the development of computer programmes. The hydrogeochemical modeling codes solve basically two types of models: forward and inverse (or balance) models. In forward models, given the initial composition of a solution, and a set of proposed chemical reactions, the ultimate solution resulting from such reactions is obtained. Inverse models are those in which, given an initial and a final solution, and solid and gaseous phases present in the system, several sets of chemical processes that can explain the observed differences between the initial and the final water composition are obtained by means of mass balance calculations. Assumed certain hypothesis. Some of these sets are discarded and some other selected as plausible. Four examples are used to illustrate the application of hydrogeochemical models to field studies. A discussion on its limitations and usefulness in terms of hydrogeological studies is performed.

Key words: *Hydrogeochemistry, Modeling, Thermodynamics, Equilibria, Solutions*

INTRODUCCIÓN

Una de las características más destacables de los medios subterráneos es la coexistencia e interacción de las fases sólida, líquida y gaseosa. Desde el punto de vista de los estudios hidráulicos e hidrodinámicos de subsuelo, la importancia de esta interacción se circunscribe a la distribución y conectividad de la porosidad y a las relaciones de viscosidad y densidad entre las diferentes fases. Desde el punto de vista de la calidad del agua subterránea, interesa el análisis de los resultados de esas interacciones sobre los cambios de concentración de las especies químicas en las distintas fases.

En general la composición de un agua subterránea puede trazarse a lo largo de una línea de flujo desde el punto de muestreo aguas arriba hasta la zona de recarga. La composición química del agua es el resultado de una compleja interacción entre procesos físicos y químicos que tienen lugar a lo largo del flujo, principalmente la interacción química con minerales, gases y materia orgánica y la mezcla con otras aguas debido a la dispersión y la difusión (Appelo y Postma, 1993; Walraevens, 2000).

Los cambios de composición en una solución acuosa como resultado de su flujo en un medio poroso subterráneo fueron reconocidos y puestos de relieve por Chebotarev (1955), que en su extensa contribución determinó la secuencia evolutiva de las aguas naturales. Esta secuencia evolutiva dio origen y a la clasificación de facies hidroquímicas desarrollada por Back (1961, 1966), que rápidamente se convirtió en uno de los métodos de mayor aplicación en la diferenciación de tipos de agua aplicado a estudios hidrogeológicos.

La aparición del trabajo de Chebotarev (1955) es casi contemporánea a la irrupción de la aplicación de los conceptos químicos a ambientes naturales, inicialmente empleada para el agua de mar, a partir del trabajo clásico de Sillen (1961). No demoró mucho en incorporarse el enfoque del equilibrio termodinámico a este mismo sistema (Garrels y Thompson, 1962, MacKenzie y Garrels, 1966) y su posterior aplicación a otros sistemas multifase en trabajos que abrieron un nuevo campo de aplicación, especialmente los

desarrollados por Garrels y Christ (1965) y Garrels y MacKenzie (1967). Posteriormente los conceptos de equilibrio se extendieron también a ambientes hipersalinos (Hardie y Eugster, 1970; Eugster y Jones, 1979).

Sería demasiado largo continuar enumerando los trabajos importantes en los que la aplicación del concepto de equilibrio permitió desarrollar un marco teórico adecuado para la comprensión de gran parte de los procesos naturales que involucran la interacción entre fases sólidas, acuosas y gaseosas. Como resultado de esos trabajos, en la década de 1970 comenzó a difundirse la utilización de modelos hidrogeoquímicos, en gran parte gracias a la aparición de los primeros programas de computación que permitieron simplificar los cálculos de equilibrio, en especial el código WATEQ (Truesdell y Jones, 1974). La evolución de estos códigos dio lugar a otros mundialmente conocidos tales como MINEQL (Westall et al., 1976), BALANCE (Parkhurst et al.; 1982), PHREEQE (Parkhurst et al.; 1980), MINTEQA (Felmy et al., 1984), NETPATH (Plummer et al., 1991), PHREEQC 2.0 (Parkhurst y Appelo, 1999) y otros de menor difusión desarrollados localmente por grupos de investigación de todo el mundo. El desarrollo de ecuaciones de aplicación a soluciones superconcentradas (salmueras) por Pitzer (1973) permitió también el desarrollo de modelos para este tipo de sistemas, tales como PHRQPITZ (Plummer et al.; 1988).

En la última década, el rápido crecimiento de la capacidad de cálculo de los ordenadores combinado con el desarrollo de modelos analíticos cada vez más sofisticados para sistemas hidrogeoquímicos, ha facilitado el acceso de numerosos hidrogeólogos a la modelación hidrogeoquímica, convirtiéndola en una herramienta de gran utilidad no únicamente para el investigador conceptual, sino para el profesional que debe contrastar hipótesis sobre el funcionamiento de su medio. El único requisito es disponer de una formación química sólida para entender el origen y la evolución hidrogeoquímica de los acuíferos.

Si bien casi todos los modelos existentes son esencialmente modelos de equilibrio que podrían aplicarse a cualquier tipo de solución acuosa, es el campo de la hidrogeología donde mayor difusión han alcanzado fundamentalmente debido a

que, a favor de la relativa lentitud del flujo subterráneo, es en estos sistemas en donde los conceptos de equilibrio pueden ser utilizados en forma más válida. Por este motivo, más de una década después de la aparición de uno de los códigos de modelación hidrogeoquímica más difundidos y utilizados, el PHREEQE (Parkhurst et al., 1980), surgieron los modelos que incorporan la posibilidad de simular el transporte unidimensional de solutos en agua subterránea, en primer término con el código PHREEQM (Nienhuis et al., 1988), seguido por la primera versión del PHREEQC en 1995 (Parkhurst, 1995), y que a partir de su versión 2.0 (Parkhurst y Appelo, 1999) ha incorporado todos los términos del transporte en conjunto con las posibilidades de simulación hidrogeoquímica originales de PHREEQE. En la actualidad se está realizando un gran esfuerzo para incluir un amplio espectro de reacciones hidrogeoquímicas en códigos que resuelven el flujo en dos y en tres dimensiones (2D y 3D), si bien de momento su uso está aún algo restringido al ámbito de los grupos de investigación que desarrollan tanto los modelos como los códigos. Algunos ejemplos se pueden ver en Walter et al. (1992), Wunderly et al. (1996), Saaltink et al. (1999) y Ayora et al. (1998).

Sin pretender realizar una revisión del estado del arte de la modelación hidrogeoquímica, ni del desarrollo de códigos numéricos para su simulación, ni tampoco una exposición exhaustiva de los fundamentos conceptuales en los cuáles se basa la modelación hidrogeoquímica, en este trabajo se rememora los fundamentos termodinámicos básicos que utilizan los modelos existentes hoy en día, se discute las diferencias conceptuales entre los distintos tipos de modelos disponibles y se ilustra las principales utilidades e inconvenientes de unos modelos y otros mediante cuatro ejemplos de aplicación a otros tantos acuíferos. Para una revisión más detallada de los fundamentos termodinámicos y conceptuales de la modelación hidrogeoquímica puede consultarse Nordstrom (1986), Plummer et al., (1976), Plummer et al., (1983) y Konikow (1996).

Aunque algunas veces se utilizan poco apropiadamente, generando así confusión entre los profesionales poco introducidos en el tema, conviene aclarar aquí el significado de términos que

se usan profusamente en el mundo de la modelación hidrogeoquímica:

- Modelo hidrogeoquímico: construcción teórica o conceptual que engloba el conjunto de reacciones químicas (física y termodinámicamente coherentes) que tiene lugar en un acuífero y que son responsables de la composición observada en el agua subterránea. Conocer el modelo hidrogeoquímico de un acuífero es el verdadero trabajo del hidrogeólogo que utiliza la hidroquímica como herramienta.

- Código numérico o programa (de ordenador): es la herramienta numérica que permite simular los modelos hidrogeoquímicos (de forma más rápida y eficiente que si el proceso se realizase a mano). Algunas personas les llaman, erróneamente, "modelos".

- Modelación hidrogeoquímica: proceso por el cuál los principios físico-químicos se aplican a la interpretación del origen y funcionamiento de sistemas hidrogeoquímicos (Jenne, 1979). La modelación se ve extraordinariamente facilitada por el uso de los programas de ordenador, pero éstos no son imprescindibles.

EL ENFOQUE TERMODINÁMICO

Cuando una solución acuosa circula en contacto con minerales, la cantidad de cada mineral que puede disolver el agua viene establecida por la relación termodinámica entre el producto de las concentraciones en la solución de los iones que forman cada mineral y el producto de las concentraciones de esos iones en el propio mineral. El agua disolverá tanto más de un determinado mineral cuanto menor sea el producto de la concentración iónica en la solución con respecto al mismo producto en el mineral, y viceversa (esta relación da origen al concepto de índice de saturación, que se introduce más adelante). Cuando ambos productos de concentración iónica se igualan, el agua pasa a estar en equilibrio respecto al mineral en cuestión y éste no se disuelve ni precipita. En esa situación se tiene lo siguiente:

$$K = \frac{[\text{anión en solución}][\text{catión en solución}]}{[\text{fase sólida mineral}]}$$

donde **K** es la constante de equilibrio de la reac-

ción de disolución del mineral i y los corchetes indican que las concentraciones se expresan en actividades termodinámicas. Por convención la actividad de la fase sólida es la unidad, por lo que el problema se centra en conocer las actividades de la fase disuelta.

Para una reacción dada, el valor de K varía con la temperatura. El valor de K para una reacción y temperatura dada se puede obtener de la literatura o bien calcularla a partir de la energía libre de formación (energía de Gibbs) de cada mineral, también localizable en la literatura.

Las actividades, como unidades de concentración, representan la concentración termodinámica efectiva de una sustancia en solución

$$a_i = m_i \cdot \gamma_i$$

donde a_i es la actividad del ión i , m_i su concentración molal y γ_i su coeficiente de actividad. Así como la concentración molar y la actividad termodinámica tienen una base químico-física real, el coeficiente de actividad es una variable puramente conceptual. Tal como lo expresan Morse y McKenzie (1990) "el coeficiente de actividad provee un puente entre la concentración observable y la teoría termodinámica". Los valores de los coeficientes de actividad se obtienen a partir de expresiones empíricas que son función de una propiedad de la solución llamada fuerza iónica I

$$I = 1/2 \sum m_i \cdot z_i^2$$

siendo z_i la carga eléctrica del ión i . I depende de los iones presentes en la solución y de varias constantes propias de cada ión que son función de las características de los radios atómicos y que se pueden encontrar en la bibliografía sobre el tema. Las ecuaciones más empleadas son las de Debye-Hückel y de Davies, y la de Pitzer en el caso de soluciones concentradas.

El índice de saturación (IS) es la relación que existe entre las actividades en solución de los iones que forman un determinado mineral y la constante de equilibrio de la reacción de disolución de ese mineral, determinados ambos (actividades iónicas y K) a la misma temperatura, que debe ser la del agua objeto de estudio. Por ejem-

plo para el yeso se tiene que (obviando la actividad del agua, que se puede suponer igual a 1)

$$IS_{CaSO_4 \cdot 2H_2O} = \log ([Ca^{2+}][SO_4^{2-}] / K_{CaSO_4})$$

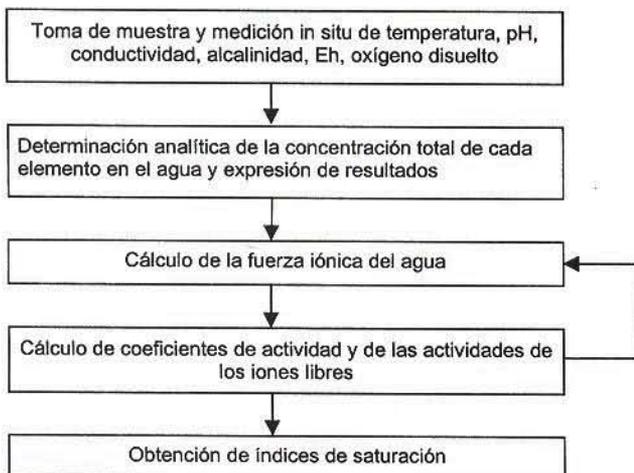
Si IS es positivo, la solución está sobresaturada en yeso y el mineral tenderá a precipitar; si es negativo la solución está subsaturada y, al entrar en contacto con yeso, tenderá a disolverlo. Si $IS = 0$ la solución está en equilibrio o saturada en yeso.

En soluciones de múltiples componentes, como es el caso de las aguas naturales, aparece una complicación adicional que es la interacción electrostática existente entre los iones y que resulta en la formación de pares iónicos. La formación de pares iónicos disminuye la fuerza iónica de la solución al disminuir la actividad de los iones libres. El modelo de pares iónicos fue introducido por Garrels y Thomson (1962) para el agua de mar en un trabajo clásico, posteriormente reiterado por Millero y Schreiber (1982) aplicando las ecuaciones de Pitzer. La dificultad en esta aproximación radica en la necesidad de efectuar una serie a veces larga de iteraciones sucesivas para el cálculo de la proporción de iones libres respecto al total de iones presentes en una solución.

Los códigos de cálculo numérico realizan estos cálculos rápidamente. El procedimiento general es: 1- convertir las concentraciones totales de cada elemento (proporcionadas por el laboratorio) en concentraciones molales, suponiendo a priori que toda la masa de cada elemento está en forma de ión libre; 2- calcular la fuerza iónica del agua y los coeficientes de actividad de cada ión libre presente; 3- a partir de las constantes de equilibrio de todas las posibles reacciones de asociación-disociación y de precipitación-disolución y de las concentraciones totales de cada elemento, obtener la especiación iónica de la solución (o distribución de cada elemento en todas las posibles especies químicas disueltas que pueda formar el mismo en el agua. Estas especies son: ión libre -tales como el Ca^{2+} , pares iónicos -tales como el $CaHCO_3^+$ y especies no iónicas -tales como el $CaCO_3$ disuelto-); 4- calcular las actividades de cada ión libre en solución; 5- con éstas, calcular el valor del producto de actividad iónica y los índices de saturación de las especies

minerales que pueden formarse a partir de esos iones.

El esquema del procedimiento de cálculo sería:



La aparición de los primeros códigos de cálculo de actividades, especiación, e índices de saturación facilitó la aplicación del enfoque termodinámico a soluciones naturales, abriendo así las puertas de la modelación hidrogeoquímica como disciplina.

EL EQUILIBRIO QUÍMICO. ALCANCE DE SU APLICACIÓN

El concepto de equilibrio químico, basado en las leyes de la termodinámica, permite predecir si, dadas unas condiciones, una reacción química estable se producirá o no, en qué sentido tendrá lugar y también en qué magnitud se producirá ese desplazamiento, pero no tiene en cuenta el tiempo que requerirán esos procesos. Es decir, permite prever cómo se irá modificando la composición de una solución acuosa en contacto con fases minerales hasta equilibrarse con ellas, pero no cuánto tiempo demandará alcanzar el equilibrio. Este aspecto constituye una limitación para la aplicación del concepto de equilibrio a los procesos naturales. Si la velocidad de una reacción es superior a la de los procesos físicos de transporte de masa por parte de la solución, la reacción alcanzará el equilibrio. Si la velocidad de reacción es inferior a la de los procesos de transporte, no se alcanzará el equilibrio (aunque la

reacción continúe produciéndose). En este último caso, para el estudio y cuantificación de los procesos habrá que aplicar el enfoque cinético, determinando y estableciendo, mediante los métodos más adecuados, las velocidades de reacción y sus posibles dependencias.

El enfoque de la modelación de un sistema hidrogeoquímico depende pues de la relación entre las velocidades de reacción y la velocidad de los procesos de transporte. Así, en un acuífero o sector de un acuífero con flujo regional muy lento la mayor parte de las reacciones hidrogeoquímicas se puede estudiar razonablemente aplicando el enfoque del equilibrio. En cambio, en un acuífero con elevadas velocidades de flujo es posible que buena parte de las reacciones que tienen lugar no alcancen el equilibrio y haya que estudiarlas según el enfoque cinético.

Afortunadamente casi siempre se dispone de suficiente información para decidir qué enfoque se usa. En general, las reacciones más rápidas son las de interacción soluto-soluto y soluto-agua (complejación, hidrólisis, ácido-base...), que requieren tiempos entre pocos segundos y pocos minutos. Las reacciones de disolución-precipitación requieren tiempos variables entre pocos días (carbonatos, sulfatos) y millones de años (muchos silicatos). Los procesos sobre superficies (adsorción-desorción, complejación) que se pueden describir mediante ecuaciones sencillas requieren en general tiempos entre pocos segundos y unos días. Sin embargo, las reacciones sobre superficies que tienen lugar en la matriz porosa del medio sólido son bastante más lentas. La disolución y exsolución de gases en agua son procesos rápidos (entre unas horas y pocos días). Los procesos redox son en general algo lentos ya que requieren la intervención de microorganismos (entre pocas horas y varios años). Las reacciones de transformación de compuestos orgánicos dependen de las propiedades físico-químicas de cada compuesto y, a veces, también de la presencia de microorganismos, por lo que pueden requerir tiempos de entre algunos meses y varios miles de años, si bien la biodegradación es bastante más rápida (entre unos días y varios meses) (Domenico y Schwartz, 1990).

Como se ve, la mayoría de las reacciones que

ocurren en un acuífero son más rápidas que las velocidades habituales de flujo del agua subterránea, razón por la cuál en general la mayoría de los sistemas se pueden estudiar razonablemente según el enfoque del equilibrio. Incluso en sistemas cinéticos, aplicar el enfoque de equilibrio permite conocer en qué sentido ocurre una reacción y también la magnitud de la transferencia de masa necesaria para llegar al equilibrio, pudiéndose así interpretar las tendencias observadas. No obstante, en estudios hidrogeoquímicos de más detalle, y en especial en estudios de investigación conceptual, será necesario estudiar y establecer el valor de la velocidad a la cuál ocurre cada reacción estudiada.

TIPOS DE MODELOS HIDROGEOQUÍMICOS

Al igual que en otros ámbitos de la simulación numérica, actualmente existen dos tipos de modelos para describir reacciones hidrogeoquímicas: modelos directos y modelos inversos.

Los modelos inversos o de balance son aquellos que calculan las reacciones químicas netas que han ocurrido en el medio físico entre dos puntos situados sobre una línea de flujo y en los cuáles se conoce la composición del agua. Se parte de la composición de una solución inicial y una solución final conocidas, así como de uno o varios conjuntos de reacciones plausibles (modelo hidrogeoquímico conceptual) que puede tener lugar en el sistema considerado. El programa calcula la cantidad neta de masa transferida entre las distintas fases del medio (líquida, sólida y gaseosa) para cada una de las reacciones especificadas.

SOLUCIÓN INICIAL + REACCIONES → SOLUCIÓN FINAL
DATO DE ENTRADA RESULTADO DATO DE ENTRADA

También en este caso es posible la simulación de mezcla de aguas mediante la incorporación de dos soluciones iniciales y la indicación de que la proporción de mezcla debe obtenerse sobre la base de un componente, en general considerado conservativo.

Hasta hace pocos años, los programas disponibles para el cálculo del balance de masas (los más difundidos, BALANCE y NETPATH) requerían

la especificación por el usuario de/los conjuntos de reacciones a considerar. Un inconveniente de estos modelos era que, al calcular la transferencia de masa entre las distintas fases del medio, la única limitación era el balance neto entre los puntos inicial y final, pero no incluían las termodinámicas. El usuario debía comprobar que el estado de saturación del agua respecto a los distintos minerales era coherente con las disoluciones y precipitaciones calculadas. Además, requerían análisis bien equilibrados y libres de errores analíticos o incompletos (en este caso no se podía calcular un balance).

La aparición de PHREEQC en 1995 supone un paso adelante por varias razones: el programa sí considera restricciones termodinámicas (aunque sólo para las dos soluciones extremas; el problema puede disminuirse discretizando el modelo hidroquímico en tantos pasos como permita el conocimiento más o menos detallado que se posea del medio); además, calcula todos los posibles conjuntos de reacciones plausibles entre las dos aguas extremas y las fases minerales definidas; el usuario puede imponer otro tipo de restricciones hidrogeoquímicas derivadas de su conocimiento de las condiciones reales del acuífero. La principal diferencia de PHREEQC respecto a NETPATH radica en la potencialidad del primero para considerar cierto porcentaje de incertidumbre en los datos introducidos, asignables al error analítico, etc., lo cual permite encontrar siempre un modelo hidrogeoquímico.

No obstante, los modelos de balance presentan tres particularidades que hay que tener presentes a la hora de interpretar los resultados:

- 1.- dado que en el medio real muchas veces un mismo resultado puede ser consecuencia de distintos conjuntos de reacciones, en general la modelación inversa no sirve para conocer cuál de entre los propuestos es el más probable;
- 2.- suponen que el agua se halla en equilibrio con el medio, aunque en la realidad todas las muestras tomadas sobre una misma línea de flujo suelen corresponder a un mismo momento en el tiempo, por lo que las diferencias de composición pueden corresponder en parte a variaciones temporales en la recarga y no a reacciones con el medio;

3- proporcionan el valor de las reacciones netas que tienen lugar entre dos puntos del acuífero, es decir, suponen que dichas reacciones son homogéneas entre ambos. Por ejemplo, no consideran la posibilidad de que una reacción invierta su sentido a lo largo del flujo, hecho frecuente en la realidad.

Los modelos de balance se han aplicado con éxito a un amplio rango de situaciones: evaporación de lagos (Plummer et al., 1994), evolución hidrogeoquímica a lo largo de líneas de flujo incluyendo desdolomitización (Plummer et al., 1990), reacciones con carbonatos que incluyen balance de masas de isótopos (McMahon y Chapelle, 1991), etc.

Los modelos directos son aquellos que calculan la evolución de la composición del agua durante el transporte debida a un conjunto de reacciones químicas conocidas y dada un agua inicial de composición también conocida. El esquema es

SOLUCIÓN INICIAL + REACCIONES →
DATO DE ENTRADA

→ SOLUCIÓN FINAL + PRODUCTOS
RESULTADO

Dentro de este esquema se incluye también la simulación de mezclas de aguas de diferente composición. En este caso serán dos las soluciones iniciales conocidas, y entre los procesos debe incluirse la proporción y los pasos en que debe establecerse la mezcla.

Los resultados pueden compararse con aguas de composición conocida y pueden no coincidir en absoluto con ésta. Esta comparación sirve para comprobar el grado de conocimiento que se posee de los procesos físicos y químicos que realmente ocurren en el medio real.

En general la aplicación de uno u otro tipo de modelo depende de cuál sea el objetivo del estudio. Los modelos directos son de gran utilidad cuando se desea efectuar predicciones sobre cómo variará la composición del agua y la mineralogía del medio en respuesta a procesos naturales y perturbaciones del sistema, o para conocer las condiciones bajo las cuáles una reacción ha tenido lugar (sistema abierto o cerrado, equi-

librio o no equilibrio, temperatura constante o variable...) (ver ejemplos 2, 3 y 4). La fiabilidad de las predicciones requiere un conocimiento elevado del modelo hidrogeoquímico conceptual, por cuanto debe indicarse no sólo las reacciones probables, sino también la magnitud de las mismas. No obstante, en el caso de investigar medios poco conocidos, los modelos directos son tanto más útiles cuanto mayor es el grado de incertidumbre sobre el medio real, es decir, cuanto más hipotético es el caso simulado. De esta forma se puede definir con todo el detalle que se desee el/los modelos hidrogeoquímicos conceptuales a estudiar.

Los modelos inversos resultan de mayor utilidad cuando el conocimiento del medio reactivo es mayor y se trata de cuantificar procesos que sean plausibles para explicar los cambios de composición observados sobre una línea de flujo. Los programas de modelación inversa no proporcionan soluciones únicas, dependiendo entonces la elección de la/las soluciones más probables del grado de conocimiento que se tenga de las condiciones reales del medio estudiado, es decir de la correcta formulación del modelo conceptual (ver ejemplo 1).

Tanto los códigos de modelación directa existentes como algunos de modelación inversa (caso del PHREEQC) efectúan en primer lugar el cálculo del modelo termodinámico de la/las soluciones iniciales. Estos resultados son la base de las posteriores posibilidades de simulación de procesos o de identificación de los mismos a partir de balance de masas. Los modelos directos permiten introducir diferentes tipos de procesos actuantes sobre el agua problema: equilibrar la solución con minerales o gases, introducir reacciones específicas de forma estequiométrica (agregando o sustrayendo moles de diferentes especies químicas según sea el planteo de la reacción), simular el intercambio de iones y la complejación sobre superficies (especialmente útil para el caso de los metales traza), procesos redox, titular una solución con otra, imponer cambios de pH, Eh, temperatura, etc. durante una reacción, efectuar los procesos mencionados en diferentes etapas, etc. El resultado de cada etapa de modelación es una nueva solución para la cual se obtiene también su modelo químico (tempera-

tura, pH, estado redox, distribución y concentración de todas las especies químicas disueltas y estado de saturación de todos los minerales disueltos), y que puede ser utilizada para modelos subsiguientes.

Como se mencionó en la introducción, modelos directos de más reciente desarrollo incluyen la posibilidad de simular conjuntamente el transporte reactivo y el flujo de agua (ver ejemplo 3). La aparición de la versión 2.0 de PHREEQC en 1999 proporcionó un código que conjuga la posibilidad de efectuar modelos directos e inversos, en estos últimos con manejo de incertidumbres, y de simular el transporte reactivo unidimensional considerando todos los términos de la ecuación de transporte, todo ello en un amigable entorno de sistema operativo Windows, constituyendo un gran avance en la generación de códigos de modelación hidrogeoquímica. A él ha seguido la actual generación de programas de simulación de flujo en 2D y 3D acoplado a transporte reactivo que constituye una herramienta extraordinariamente poderosa de investigación hidrogeoquímica.

No obstante, en general la mayoría de las situaciones que se plantean al hidrogeólogo no dedicado a la investigación conceptual de procesos puede estudiarse muy satisfactoriamente mediante la modelación de reacciones hidrogeoquímicas sin recurrir a la modelación del transporte de solutos, y utilizando supuestos conceptualmente sencillos como punto de partida.

En cualquier caso, sea cual sea el tipo de enfoque (directo o inverso) a utilizar es necesario, en primer lugar, haber alcanzado cierto grado de conocimiento de las fases minerales presentes en el acuífero y de las características de los probables intercambiadores, haber tomado mediciones y observaciones que proporcionen o sirvan para estimar el estado redox, la alcalinidad, el pH y la temperatura; si es posible, efectuar un análisis del estado de alteración de las especies minerales que hay en el medio y, con esta información, formular uno o varios modelos hidrogeoquímicos conceptuales que habrá que validar mediante simulación numérica con los códigos más adecuados a las características y objetivos del problema.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

Como pone de manifiesto la revisión de la literatura hidrogeológica internacional, la aplicación de la modelación hidrogeoquímica está hoy en día ampliamente extendida. Para ilustrar la aplicabilidad y el tipo de respuestas que se puede obtener al estudiar casos reales, se utiliza aquí cuatro ejemplos, el primero desarrollado específicamente para esta ocasión y los otros tres tomados de la literatura.

Ejemplo 1: *Identificación de procesos geoquímicos que producen diferentes tipos de agua en un acuífero costero de la provincia de Buenos Aires, Argentina.*

Area de estudio: litoral Atlántico de la provincia de Buenos Aires, Argentina, entre los accidentes geográficos de Punta Rasa y la boca de la laguna Mar Chiquita, aproximadamente entre los 36°18' y los 37°30' de latitud sur.

Propósito: identificar los procesos que causan la existencia de tres tipos diferentes de agua en el sistema acuífero: Ca-HCO₃, Mg-HCO₃, Na-Cl.

Características hidrogeológicas: al oeste de las playas, y originados a partir de los sedimentos de ésta, se extiende un cordón de médanos con una anchura variable de entre dos y cuatro km, y una altura que va desde unos pocos metros en los médanos fijados por la vegetación en el sector septentrional, hasta 35-40 m en los médanos vivos hacia el sur. Estos médanos, cuyas arenas son de edad Holoceno tardío, constituyen la parte superior de la unidad Acuífero freático, que funciona además como área de recarga de un complejo sistema hidrogeológico en el que se superponen unidades acuíferas y acuitardas.

Modelación hidrogeoquímica: se ha partido de un modelo hidrogeoquímico conceptual sencillo, pero que según los antecedentes disponibles, representa adecuadamente las reacciones en el acuífero. Dicho modelo conceptual considera esencialmente un flujo vertical de agua de lluvia que se infiltra rápidamente en las arenas del médano. La disolución de gases atmosféricos, en especial CO₂, se ha considerado la principal reacción en la zona no saturada. En la zona saturada se ha empleado un modelo de equilibrio químico.

Entre los procesos considerados como probables reacciones en el medio saturado se destacan los de equilibrio respecto de los minerales carbonáticos calcita y aragonita en un sistema abierto a la atmósfera, y los intercambios de cationes en los niveles arcillosos intercalados entre las dunas. La mezcla con agua de mar se ha considerado entre los probables procesos en todos los casos.

Para la modelación se empleó el código PHREEQC2.0, tanto para la obtención de actividades e índices de saturación, como para la de modelos inversos. En la modelación inversa se tomaron como soluciones iniciales la composición del agua de lluvia de una muestra tomada en el sector y la del agua de mar, se permitió la mezcla de estas soluciones empleando el ión cloruro para el cálculo de las proporciones de mezcla, y alternativamente se efectuaron simulaciones teniendo como soluciones finales una muestra bicarbonatada cálcica, una bicarbonatada magnésica y una clorurada sódica tomadas de perforaciones sobre el médano costero. La incertidumbre se estableció en un valor de 0.10, considerando especialmente la forma en que la demora existente entre la toma de muestras y la determinación analítica pudo afectar las determinaciones de la alcalinidad. En todos los casos se obtuvo dos modelos para cada solución final, cuya única diferencia fue la consideración de calcita o aragonita como mineral equilibrante.

Conclusiones: en todos los casos la modelación inversa dio como resultado dos modelos posibles, cuya única diferencia estaba en considerar calcita o aragonita como fase en equilibrio, por lo que en general se ha considerado con un único resultado con un CaCO_3 indiferenciado. La modelación inversa ha servido para reconocer que, para la incertidumbre aceptada, sólo las muestras de tipo clorurado-sódico tienen mezcla de agua de mar en su composición, aún en un porcentaje pequeño (2-3%). Las diferencias en los otros tipos de agua vienen dada principalmente por el equilibrio con CaCO_3 y las diferentes selectividades en el intercambio Ca/Na y Mg/Na , las cuales estarían determinadas por diferentes composiciones del intercambiador.

Ejemplo 2: Identificación de los procesos que originan la composición del agua subterránea en un

sector del acuífero de Doñana (Huelva, España), (Iglesias, 1999).

Area de estudio: acuífero costero silíceo de El Abalario, Huelva.

Propósito: conocer las reacciones hidrogeoquímicas que dan lugar a la composición química observada del agua subterránea a lo largo del flujo, desde el agua de recarga (lluvia) hasta la parte más profunda del acuífero (unos 70-90 m), pasando por el agua freática (3-4 m) y la de profundidad intermedia (4-20 m).

Características hidrogeológicas: la zona tiene entre 50 y 90 m de espesor y unos 150 km². El acuífero está formado por una superposición de depósitos arenosos pliocuaternarios de origen eólico en superficie y aluvial y litoral en profundidad, todos ellos de composición marcadamente silíceo con una escasa presencia de feldespatos sódicos y total ausencia de carbonatos. Bajo las arenas hay un nivel de gravas arenosas también silíceas de unos 5-8 m de espesor que constituye el nivel más permeable. Bajo las gravas aparecen limos litorales del Plioceno que progresivamente pasan a margas azules depositadas en el centro de una cuenca oceánica miocena. Tierra adentro el espesor de las arenas silíceas disminuye y bajo ellas aparecen depósitos limosos con intercalaciones de niveles de acumulación de ostréidos que constituyen la principal fuente de carbonato cálcico en la zona. Las margas y limos mio-pliocenos constituyen la base del acuífero.

La recarga procede aquí únicamente de la lluvia, que es de tipo clorurado-sódico por la cercanía al mar. Hay una cobertera vegetal más o menos continua aunque no muy espesa, formada por monte bajo de tipo blanco y negro (freatofitas) según las zonas, con algunos sectores cubiertos por pino y, tierra adentro, por eucaliptos y otras freatofitas. El agua se infiltra a través de la zona no saturada en las arenas eólicas superiores sin carbonatos y fluye prácticamente de forma vertical descendente hasta el nivel de gravas más profundo, a través del cuál se distribuye a otras zonas del acuífero.

Modelación hidrogeoquímica: tras un laborioso proceso de depuración de datos químicos y de selección de modelos hidrogeoquímicos concep-

tuales, mediante el uso del programa PHREEQC se ha establecido que el agua freática resulta de la concentración varias veces (entre 2 y 2,5 veces en la costa y entre 5 y 7 veces tierra adentro) del agua de lluvia durante la evapotranspiración. Esta aumenta de la costa hacia el interior al hacerlo la presencia de vegetación freatófita. En el suelo el agua disuelve CO_2 hasta alcanzar una presión equilibrante de entre $10^{-1,8}$ y 10^{-2} atm. Las aguas subterráneas de profundidad intermedia (4-20 m) varían poco de composición respecto a las freáticas, pero para reproducir las observaciones el agua freática debe disolver 0,3 mmoles/L de cuarzo y 0,2 mmoles/L de albita. Aunque las reacciones son cuantitativamente poco significativas, no bastan para justificar las concentraciones de Na (en claro exceso sobre Cl) observadas en muchos puntos, que se han atribuido a la presencia residual del polielectrolito sódico usado para la perforación de muchos de los sondeos utilizados en el estudio. Las aguas más profundas se reproducen razonablemente bien simulando que las aguas más someras disuelven entre 0,25 y 0,55 mmoles/L de CaCO_3 , dependiendo de la zona, y 0,25 mmoles/L de cuarzo. Algunos sondeos profundos tienen un exceso de Na no procedente de reacciones con el medio sólido y atribuido también a la contaminación residual antes mencionada. Localmente hay unas intercalaciones de limos y turbas de origen lagunar que facilitan la sobresaturación y precipitación de CaCO_3 , así como la reducción de sulfato y la precipitación de sulfuros de Fe.

Conclusiones: se ha reproducido las variaciones observadas en la composición química del agua subterránea freática, intermedia y profunda y se ha establecido que son ocasionadas por tres procesos: 1- concentración del agua de lluvia en el suelo durante la evapotranspiración, con una distribución espacial variable y dependiente del tipo y densidad de la vegetación; 2- disolución de CO_2 del suelo y meteorización de minerales silicatos (cuarzo y feldespato sódico) en la zona no saturada y en el potente paquete de arenas y 3- disolución de carbonatos en la parte profunda del sector más interior del acuífero.

En este caso se ha utilizado el programa PHREEQC para simular un modelo directo. La modelación directa ha permitido proponer un modelo

hidrogeoquímico que explica bien los cambios de composición observados en un acuífero con escasos minerales reactivos. Las pequeñas diferencias de balance de masa observadas a lo largo del flujo hacían, en este caso, de escasa utilidad el uso de modelos inversos.

Ejemplo 3: *Origen de la composición las aguas salobres en sistemas acuíferos deltaicos (Manzano y Custodio, 1998).*

Area de estudio: acuitardo del delta del río Llobregat, Cataluña, España.

Propósito: identificar los distintos orígenes de las aguas saladas y salobres presentes en sistemas acuíferos deltaicos mediante el estudio de los procesos hidrogeoquímicos que condicionan la composición química de los diferentes cuerpos de aguas.

Características hidrogeológicas: el acuitardo está constituido por sedimentos limosos de origen marino y se encuentra situado entre un acuífero suprayacente de carácter freático y otro infrayacente de carácter confinado. El agua intersticial del acuitardo es agua marina congénita, parcialmente diluida en la mitad inferior del nivel limoso debido al flujo vertical ascendente de agua dulce desde el acuífero profundo.

Modelación hidrogeoquímica: abarca un largo periodo de flujo ascendente y continuado de agua dulce en el acuitardo. Se simuló flujo unidimensional como una razonable buena aproximación a la situación real.

a) Simulación de transporte afectado únicamente por intercambio catiónico: se empleó el programa de flujo y transporte INTERCAMBIO (Carrera et al., 1992). Se usan los valores experimentales de capacidad de intercambio catiónico y de coeficientes de selectividad para las distintas reacciones de intercambio. Uno de los resultados es que la secuencia de selectividad resultante para el intercambio Ca/Na y Mg/Na es la opuesta a la esperada para el caso de un terreno equilibrado con agua salobre que es lavado con agua dulce (en teoría, Ca^{2+} preferido a Mg^{2+}). Además, el exceso de Na^+ + K^+ constatado en el agua intersticial respecto a lo que predice la mezcla teórica no es contrarrestado por el déficit también cons-

tatado de Ca^{2+} y Mg^{2+} . Ambas cantidades sugieren que el intercambio de Ca con Na es mayor del calculado, lo que requiere la presencia de más Ca del medido en el agua dulce inicial. La disolución de CaCO_3 previa al intercambio puede ser la fuente de este Ca, pero el programa usado no permitía en aquél momento simular reacciones de disolución.

b) *Simulación de transporte afectado por intercambio catiónico más disolución – precipitación de calcita*: se utilizó el programa de flujo unidimensional y transporte PHREEQM. Se consideró que en la columna de acuitardo había calcita y se equilibró con este mineral tanto la solución salina intersticial inicial como la solución dulce desplazante, y la mezcla posterior de ambas se realizó en presencia de CaCO_3 hasta alcanzar siempre el equilibrio. La simulación indica que el Ca resultante de la disolución de CaCO_3 es suficiente para justificar un intercambio con Na que reproduzca las concentraciones experimentales de ambos iones y también las de HCO_3^- . Las concentraciones medidas de K siguen siendo mayores que las simuladas por intercambio. Otra posible fuente de K (no contrastada mediante simulación) es la alteración de arcillas y micas potásicas.

Conclusión: La simulación indica que el intercambio catiónico Ca/Na y Mg/Na y la disolución de carbonatos son los principales controles de la distribución catiónica en cuerpos de aguas salobres procedentes de agua marina desplazada por agua dulce. El sentido de las reacciones de intercambio es el opuesto del observado en el caso de salinización de acuíferos por procesos activos de intrusión marina.

Este caso combina muy eficientemente el uso de modelo inversos y directos. El estudio comenzó con el cálculo del balance de masa entre las aguas mezcla teóricas (agua de mar y agua dulce en distintas proporciones) y las mezclas reales a lo largo del acuitardo y con la propuesta de conjuntos de reacciones para explicar las diferencias entre ambas. Posteriormente, mediante modelación directa se validó el modelo hidrogeoquímico antes expuesto.

Ejemplo 4: *Origen de las aguas subterráneas bicarbonatadas sódicas (Toran and Saunders, 1999).*

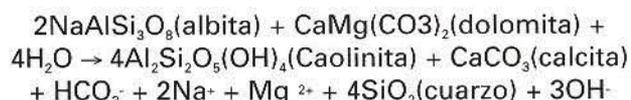
Area de estudio: reserva de Oak Ridge, Tennessee, EEUU.

Propósito: identificar los procesos que controlan la evolución química de aguas profundas de tipo Na- HCO_3^- a partir de aguas someras de tipo Ca-Mg- CO_3 .

Características hidrogeológicas: el acuífero está constituido por 500 m de alternancia de pizarras, limos y capas finas de calizas, con caliza masiva en el techo de la formación. Las pizarras contienen como principales minerales illita, clorita, oligoclasa (Na-plagioclasa), calcita y cuarzo.

Modelación hidrogeoquímica: se realizaron dos modelos:

- a) Modelo de hidrólisis de silicatos: se empleó el código CHILLER (Reed, 1982) que calcula la composición del agua en equilibrio mientras que la variable de la reacción (por ejemplo concentraciones, temperatura o presión) va siendo modificada. El agua subterránea somera de tipo Ca-Mg- CO_3 se equilibró con calcita y dolomita, se balanceó iónicamente y luego se hizo interactuar con cantidades crecientes de albita y dolomita. La reacción total modelada es:



La disolución de albita y dolomita, acompañada por la precipitación posterior de clinoclorita (Mg-clorita), caolinita, cuarzo y calcita hace que el agua se enriquezca rápidamente en sodio y bicarbonato y que se incremente el pH.

- b) Modelo de intercambio catiónico: se empleó el código PHREEQE. La composición final del agua se estimó a partir de la composición de la solución inicial y de la fase sólida. Se supuso que el intercambiador es infinito, que la composición de la fase sólida es homogénea en todo el acuífero y que la solución acuosa alcanza el equilibrio. Se supuso también que el Ca y el Mg se intercambian con Na en cantidades iguales. El logaritmo del coeficiente de selectividad para el intercambio Na-Ca (K^{eq})

Na²/Ca) se fijó en -4 y se fue incrementando hasta un valor de 2. Simultáneamente se equilibró la solución con calcita y dolomita. Se obtiene así una evolución de la composición del agua resultante en función del valor del coeficiente de selectividad del intercambio Na²/Ca. La composición observada en el agua subterránea coincide con la composición simulada para un valor de K^{eq} de 0,5. Los autores indican que el intercambio de cationes podría perfectamente predecir la composición química y el pH observados en la realidad.

Conclusión: este caso ilustra claramente cómo la modelación directa no siempre permite confirmar uno y descartar el resto de los modelos hidrogeoquímicos plausibles para un caso dado: los resultados del estudio indican que la composición observada podría deberse tanto a la hidrólisis de silicatos como al intercambio catiónico o incluso a ambos. Es probable que algunas de las reacciones de disolución de silicatos no sean de equilibrio. Probablemente un conocimiento más detallado de la cinética de esas reacciones mejoraría el modelo disminuyendo las incertidumbres.

CONSIDERACIONES FINALES

En los párrafos precedentes se han mencionado los principios en los que se basa la modelación hidrogeoquímica y algunos conceptos elementales, y se ha presentado de manera sintética cuatro ejemplos de aplicación. Los ejemplos utilizados corresponden a algunas de las diferentes posibilidades que brindan estos métodos, pero el objetivo general de todos los casos presentados es verificar, mediante modelación numérica que incluye restricciones termodinámicas, los modelos hidrogeoquímicos conceptuales formulados con base en el análisis de las variaciones hidroquímicas observadas.

El primer ejemplo es un buen representante de la modelación inversa. Se parte de un modelo conceptual simple: la composición de aguas subterráneas contenidas en el médano es el resultado del equilibrio alcanzado entre el agua de lluvia, de rápida infiltración en las arenas, con los minerales que las componen, de los que se tiene buen conocimiento. Adicionalmente se da probabili-

dad de ocurrencia a la mezcla con agua de mar por diferentes causas: sobreexplotación, tormentas que generan olas excepcionales que pueden verter agua marina sobre el médano, arrastre de aerosoles por las precipitaciones, etc. Conocidas las composiciones de tres tipos de agua presentes en el acuífero costero, por medio de la modelación inversa se obtienen probables combinaciones de procesos que del agua de lluvia original pueden dar las composiciones observadas. En este caso se han obtenido dos modelos probables para cada tipo de agua, que difieren en el mineral de CaCO₃ considerado. Dado que ambos minerales se encuentran en las arenas, calcita detrítica y aragonita en fragmentos de conchillas, se ha unificado el resultado en un único modelo con CaCO₃ en forma genérica. Se intenta mostrar aquí la importancia del conocimiento del sistema en la selección del modelo más verosímil, que puede resultar de mayor complejidad que en este caso, y tal vez requerir estudios mineralógicos más profundos.

Los tres últimos ejemplos corresponden a la aplicación de modelos directos en los que se ha utilizado distintos elementos de calibración.

El ejemplo 2 pone de manifiesto la utilidad de la modelación directa cuando se trata de reproducir cambios químicos cuantitativamente poco significativos. En esta situación, la modelación inversa es de escasa o nula utilidad debido al elevado grado de incertidumbre en cuanto a la estequiometría de las reacciones hidrogeoquímicas a considerar. Mediante un riguroso manejo y selección de los datos químicos y de su relación con la profundidad, se propuso un modelo de evolución hidroquímica del agua por tramos de espesor de acuífero. La simulación de este modelo mediante PHREEQC, también por tramos, permitió proponer cuáles son las reacciones que modifican, aún levemente en la mayoría de la zona, la composición del agua desde su caída como lluvia hasta las partes más profundas del acuífero. Permitted, además, determinar que algunos de los sondeos usados para el estudio estaban contaminados por Na procedente del polielectrolito usado para la perforación de los mismos (construidos alrededor de un año antes).

El ejemplo 3 combina la modelación inversa (para obtener el modelo hidrogeoquímico con-

ceptual) y la directa (para verificarlo, mediante modelación del transporte reactivo acoplado a flujo unidimensional). No son muy abundantes las publicaciones de este tipo de modelos aplicados a situaciones reales en la literatura iberoamericana, pudiendo citarse también a Martínez y Bocanegra (1998). La simulación de flujo unidimensional en la que los procesos de intercambio tuvieron lugar en un medio en permanente equilibrio con calcita permitió explicar las variaciones observadas, que no pudieron ser atribuidas solamente a procesos de intercambio. La simulación del transporte reactivo permite observar el desplazamiento del agua salada por agua dulce y de qué manera va variando la composición tanto de la solución como de las superficies de adsorción. Este modelo se ha intentado mejorar con posterioridad a la referencia aquí citada, añadiendo al modelo cambios de estado redox para simular la reducción de SO_4 observada (Xu et al., 1999). La distribución catiónica, sin embargo, no ha mejorado.

En el ejemplo 4 se plantean dos hipótesis alternativas para explicar la evolución de aguas desde bicarbonatadas cálcico-magnésicas a bicarbonatadas sódicas. Por medio de dos códigos diferentes se simula la evolución del agua en una serie de etapas en las cuales se va, en uno de ellos, incrementando progresivamente las cantidades de masa de fases minerales en disolución y, en el otro, variando el coeficiente de selectividad en un proceso de intercambio de cationes. Ambos procesos de simulación llegan en su progreso a un punto en el cual se obtiene una composición que se aproxima a la observada. Un resultado óptimo del método habría sido que sólo uno de los procesos llevara a un ajuste satisfactorio con los datos reales.

Además de la relevancia de este ejemplo en lo que hace al procedimiento seguido, pueden sacarse de éste algunas otras conclusiones de carácter general referidas por ejemplo a limitaciones de la aplicación de estos modelos. En este caso, y como los mismos autores señalan (Toran y Saunders, 1999), el rol de la cinética en la disolución de silicatos es un elemento desconocido, por lo que existiendo otros modelos alternativos, el modelo conceptual de disolución de silicatos hasta el equilibrio no puede considerarse validado por el sólo hecho del buen ajuste cuantita-

tivo obtenido. Evidencias de otro tipo, en especial el reconocimiento de minerales secundarios, debieran utilizarse para apoyar esa hipótesis, y esto puede recomendarse de manera general para aquellos casos en los que se desee trabajar con reacciones para las cuales no se tiene certeza de que el modelo de equilibrio sea representativo. La segunda opción considerada debe ser también soportada por datos referentes a la capacidad de intercambio y a los cationes de intercambio presentes en el acuífero que validen el proceso simulado.

Estos ejemplos, que son sólo una parte de las múltiples aplicaciones de la modelación hidrogeoquímica, constituyen en realidad casos conceptual y numéricamente bastante sencillos. El resultado final es lograr por medio de cálculos cuantitativos o bien la confirmación de hipótesis planteadas en un modelo conceptual, o la identificación de procesos probables, o la predicción de cambios en la composición de soluciones y la formación de nuevas fases. La aplicación de modelos hidrogeoquímicos sencillos en sistemas hidrogeológicos es en general sumamente provechosa incluso cuando se trata de situaciones complejas en la realidad, ya que permite acotar modelos conceptuales robustos sobre los cuales continuar trabajando con mayor nivel de detalle y quizá con herramientas más sofisticadas.

Cuando se trabaja con situaciones hipotéticas o reales de las cuáles se dispone de pocos datos, la utilidad de la modelación directa para efectuar predicciones es extraordinaria, ya que permite complicar el modelo hidrogeoquímico cuanto se desee y conocer en todo momento la composición final del agua subterránea resultante. Ello es especialmente útil en casos de contaminación y de corrección de su impacto, constituyendo éste uno de los campos de mayor aplicación en la actualidad y, con toda seguridad, en el futuro.

BIBLIOGRAFÍA

- Ayora, C., Taberner, C.; Saaltink, M. W. y Carrera, J. 1998. The genesis of dedolomites: a discussion based on reactive transport modeling, *Journal of Hydrology*, 209: 346-365.
- Appelo, C.A.J. y D. Postma (1993) *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. BALKEMA/ ROTTERDAM/ BROOKFIELD, 1-536.

- Back, W. (1961) Techniques for Mapping Hydrochemical Facies. U.S.Geol. Survey Prof. Paper, 424-D: 380-382.
- Back, W. (1966) Hydrochemical Facies and Ground Water Flow Patterns in Northern Atlantic Coastal Plain. U.S.Geol. Survey Prof. Paper, 498-A, 1-42.
- Carrera, J., G. Galarza y A. Medina (1992) User's guide for INTERCAMBIO programme. Esc. Sup. Ing. C.C. y P., Univ. Politécnica de Cataluña (interno).
- Chebotarev, I. I. (1955) Metamorphism of Natural Waters in the Crust of Weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8 : 22-48.
- Deustch, W. J. (1997) Groundwater Geochemistry. Fundamentals and Applications to Contamination. CRC Press, 1-221.
- Domenico, P. A. y Schwartz, F. W. 1990. Physical and chemical hydrogeology. Wiley and Sons (Ed), ISBN 0-471-50744-X; 1-824.
- Eugster, H. P y B. F. Jones (1979) Behavior of Major Solutes During Closed-Basin Brine Evolution. *Amer. Journ. Science*, 279: 609-631.
- Felmy, A. R., D. C. Jirvin y E. A. Jenne (1984) MINTeq – A computer program for calculating aqueous chemical equilibria. U.S. Environmental Protection Agency, Athens.
- Garrels, R. M. y C. L. Christ (1965) Solutions, minerals and equilibria. Harper and Row, New York, 1-450.
- Garrels, R. M. y F. T. Mazkenzie (1967) Origin of the Chemical Composition of Some Springs and Lakes. *Advance Chemical Series*, 67: 222-242.
- Garrels, R. M. y M. E. Thompson (1962) A Chemical Model for Seawater At 25 C and One Atmosphere Total Pressure. *Amer. Journal of Science*, 260: 57-66.
- Hardie, L. A. y H. P. Eugster (1970) The evolution of closed basin brines. *Mineral.Soc.Am.Spec.Publ.* 3: 273-290.
- Iglesias, M. 1999. Caracterización hidrogeoquímica del flujo del agua subterránea en El Abalarío, Doñana, Huelva. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, enero de 1999. 1-300.
- Jenne, E. A. (ed) 1979: Chemical modeling in aqueous systems: speciation, sorption, solubility, and kinetics. American Chemical Society (Symposium Series 93). 1-914.
- Konikow, L. F. 1996. Numerical models of groundwater flow and transport. En: Manual on mathematical models in isotope hydrogeology. International Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC-910, Viena, 59-112.
- Mackenzie, F. T. and R. M. Garrels (1966) Chemical Mass balance Between Rivers and Oceans. *Amer. Journal of Science*, 264: 507-525.
- Manzano, M. y E. Custodio (1998) Origen de las aguas salobres en sistemas acuíferos deltaicos: aplicación de la teoría de la cromatografía iónica al acuitardo del delta del Llobregat. IV Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea, Actas II: 973-996. Montevideo, Uruguay.
- Martínez, D. E. y E. M. Bocanegra (1998). Procesos de intercambio catiónico en el acuífero de Mar del Plata, Argentina. . IV Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea, Actas, Vol. 3: 1385-1399, Montevideo, Uruguay.
- Millero, F. J. y D. R. Schreiber (1982) Use of Ion Pairing Model to Estimate Activity Coefficients of the Ionic Components of Natural Waters. *American Journal of Science*, 282, 1508-1540.
- Morse, J. W and F. J. Mackenzie (1990) Geochemistry of Sedimentary Carbonates. Elsevier, Amsterdam, 1-707.
- Nienhuis, P. R., Appelo, C.A.J. y Willemsem, A. (1988) PHREEQM, PHREEQE in a mixing cell flowtube. Free University, Amsterdam.
- Parkhurst, D. L., D. C. Thordtenson and L. N. Plummer (1980) PHREEQE - A Computer Program for Geochemical Calculations. U.S.G.S. Water Resources Investigations, 80-96, 1-210.
- Parkhurst, D. L., L. N. Plummer and D. C. Thordtenson (1982) BALANCE - A Computer Program for Calculating Mass Transfer for Geochemical Reactions in Ground Water. U.S.G.S. Water Resources Investigations, 82-14, 29.
- Parkhurst, D. L. (1995). User's guide to PHREEQC – A computer program for speciation, reaction path, advective transport, and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. Water-Resources Investigations Report 95-4227, 1-143.
- Parkhurst, D. L. y C.A.J. Appelo (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. Water-Resources Investigations Report 99-4259, 1-312.
- Pitzer, K. S. (1973) Thermodynamics of Electrolytes 1. Theoretical Basis and General Equations. *Journ. Phys. Chemistry*, 77, 268-277.
- Plummer, L. N., E. C. Prestemon y D. L. Parkhurst (1991) An Interactive Code (NETPATH) for Modelling NET Geochemical Reactions Along a Flow PATH. U.S.G.S. Water Resources Investigations. Report 91-4078, 1-94.
- Plummer, J. N., D. L. Parkhurst, G. W. Fleming y S. A. Dunkle (1988) PHRQPITZ - A Computer Program Incorporating Pitzer's Equations for calculation of geochemical Reactions in Brines. U.S.G.S. Water Resources Investigations. Report 88-4153, 1-310.
- Plummer, J. N.; D. L. Parkhurst y Thorstenson, D. C. 1983. Development o reaction models for groundwater systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 665-685.
- Reed, M. H., 1982. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reactions processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 513-528.

Saaltin, M. W., J. Carrera y Ayora, C. 1999. On the behaviour of approaches to simulate reactive transport. Enviado a Journal of Contaminant Hydrology.

Sillen, L. G. (1967) The Ocean as a Chemical System. Science, 156: 1189-1196.

Truesdell, A. H. y B. F. Jones (1974) WATEQ, A Computer Program for calculating Equilibria of Natural Waters. U.S.G.S. Journal Research, 2: 233-248.

Toran, L. E. y J. A. Sounders (1999) Modeling alternative paths of chemical evolution of Na-HCO₃ type groundwater in Bear Oak Ridge, Tennessee, USA. Hydrogeology Journal, 7 (4): 355-364.

Walraevens, K. (2000) Hydrochemical modelling as a tool for understanding palaeowaters. Geological Society Special Publication (en prensa).

Walter, A. L.; Frind, E. O.; Blowes, D. W.; Ptacek, C. J. y Molson, J. W. 1992. Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater. 1- Model development and evaluation. Water Resour. Res. 30: 3137-3148.

Westall, J. C., J. L. Zachary and F. M. M. Morel (1976) MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition in aqueous systems. Tech.Note 1, Dept Civil Eng., MIT, Cambridge.

Wunderly, M. D.; Blowes, D. W.; Frind, E. O. y Ptacek, C. J. 1996. Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailing impoundments: a numerical model. Water Resour. Res. 32: 3173-3187.

Xu, T., Samper, J., Ayora, C., Manzano, M., Custodio, E. (1999) Modeling of non-isothermal multicomponent reactive transport in field scale porous media flow systems". Journal of Hydrology, 214: 144-164.