

Diferenciación química de aguas subterráneas mediante Análisis Multivariante. Aplicación a los acuíferos de la Sierra de Gádor (Almería)

Chemical differentiation of groundwater by Multivariate Analysis. Application to the aquifers of Sierra de Gador (Almería)

A. Vallejos, A. Pulido Bosch y W. Martín Rosales

Dpto. de Geodinámica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. 18071 Granada.

ABSTRACT

Waters in carbonate materials have often been classified on a hydrogeologic basis. The significance of each grouping in understanding the geochemical processes acting in the aquifer depends on the classes having a distinctive chemistry. A set of forty chemical analyses of waters from the Sierra de Gador were grouped on a hydrogeologic basis; these groupings were tested by a principal components analysis and checked by discriminant analysis.

Key words: groundwater, hydrogeochemistry, saturation index, multivariate analysis.

Geogaceta, 18 (1995), 131-133
ISSN: 0213683X

Introducción

En la vertiente meridional de Sierra de Gádor, enclavada en las Cordilleras Béticas, afloran las unidades de Gádor y Felix (Complejo Alpujárride, Domi-

nio de Alborán; Balanyá y García-Dueñas, 1987) compuestas por una formación de filitas y cuarcitas en la base y materiales calizo-dolomíticos a techo, presentando éstos últimos un comportamiento acuífero. Se encuentran en co-

nexión hidráulica con los acuíferos de Aguadulce y Balanegra, situados en los sectores oriental y occidental del Campo de Dalías, respectivamente, de los que constituyen la principal fuente de alimentación (Pulido Bosch *et al.*, 1991).

En este marco hidrogeológico (Fig. 1), se definen tres clases de muestras de aguas: procedentes de manantiales distribuidos sobre la vertiente Sur de la Sierra de Gádor (clase A), procedentes del acuífero de Balanegra (clase B), y procedentes del acuífero de Aguadulce (clase C).

Datos analíticos y equilibrios químicos

Las seis variables medidas (temperatura, concentraciones en calcio, magnesio y bicarbonato, pH y conductividad) han sido utilizadas para determinar la presión parcial de CO₂ en equilibrio, el índice de saturación de la calcita, y el índice de saturación de la dolomita (Tabla 1). Los cálculos de los estados de saturación de las aguas con minerales son complicados a causa de la consideración de todos los factores que afectan a la actividad de los iones implicados en el equilibrio de la solución. Los cálculos de los índices de saturación de la calcita y dolomita

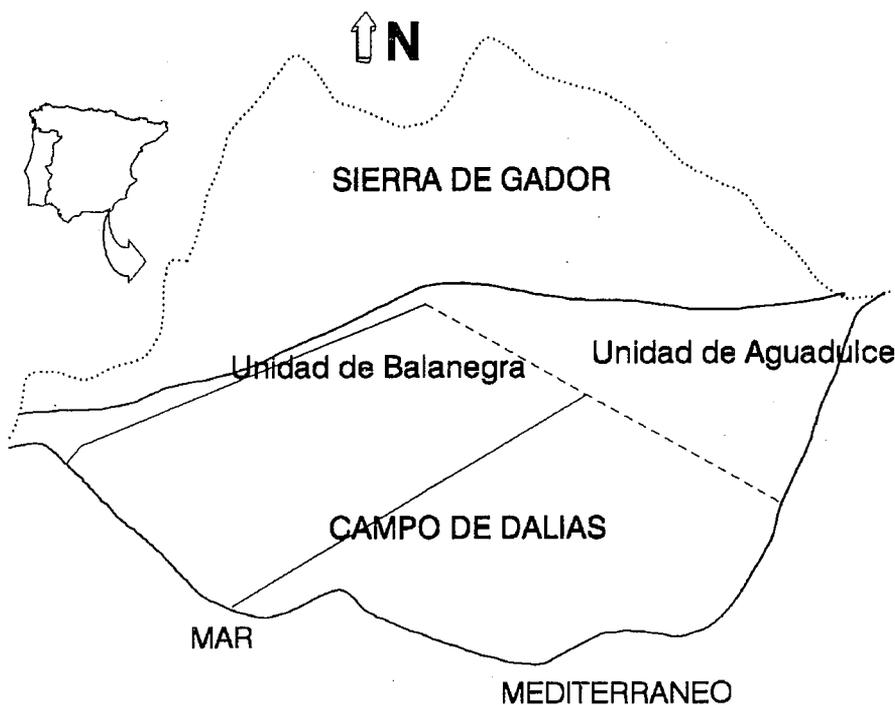


Fig. 1.- Localización general

Fig. 1.- General location

(Langmuir, 1971) están basados en las expresiones:

$$S_c = \log(IAP_c / K_c)$$

$$IAP_c = [Ca^{2+}][HCO_3^-]K_2 / 10^{-pH}$$

$$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}] / [HCO_3^-]$$

$$K_c = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$S_d = \log(IAP_d / K_d)^{1/2}$$

$$IAP = \frac{[Ca^{2+}][Mg^{2+}][HCO_3^-]^2 K_2^2}{10^{-2pH}}$$

$$K_d = [Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]^2$$

donde IAP es el producto de actividad iónica, K_c y K_d son las constantes del producto de solubilidad de la calcita y dolomita, respectivamente, K_2 es la segunda constante de disociación del H_2CO_3 , y las expresiones entre corchetes son las actividades iónicas. Estas actividades fueron determinadas a partir de las concentraciones medidas a través de la ecuación de Debye-Hückel, calculando la fuerza iónica para cada muestra a partir de la conductividad medida. Los cálculos de los equilibrios de los carbonatos han sido realizados usando el programa WATEQP (Appelo y Postma, 1993).

El índice de saturación toma un valor cero para aguas en equilibrio. Las aguas supersaturadas con respecto al mineral en cuestión presentan índices positivos, y las aguas subsaturadas o agresivas índices negativos. Finalmente, se calcula la presión parcial de CO_2 en equilibrio (PCO_2) por medio de los valores medidos de concentración en ion bicarbonato y pH. Este valor sería la presión parcial de CO_2 requerida para estar una fase gaseosa coexistiendo en equilibrio con el agua analizada.

Resultados

Los valores medios de los datos analíticos para las tres clases de muestras se indican en la tabla 1. La concentración iónica ($Ca^{2+} + Mg^{2+} + HCO_3^-$) aumenta desde la clase A a la C, mientras los valores de ISc e ISd disminuyen. Para estudiar las relaciones entre las diferentes variables y agrupar las observaciones en función de éstas (Fig. 2), utilizamos el Análisis de Componentes Principales (ACP; STATGRAPHICS 6.0.). Una aproximación inicial de agrupamiento sería: a) muestras saturadas tanto en calcita como en dolomita, correspondientes a las aguas procedentes de los manantiales seleccionados en la sierra; b) muestras con mayor

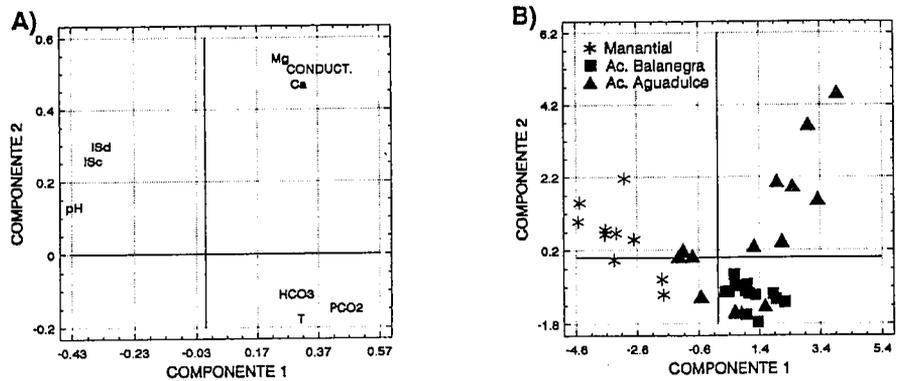


Fig. 2.- Análisis de Componentes Principales. A) Distribución de variables. B) Distribución de observaciones

Fig. 2.- Principal Components Analysis. A) Distribution of variables. B) Distribution of observations

contenido en calcio y magnesio, así como con una mayor conductividad, correspondientes a los pozos muestreados en el acuífero de Aguadulce; c) estas muestras son separadas por la combinación de las variables medidas (temperatura y concentración en bicarbonato) y la variable calculada, presión parcial de CO_2 . De este grupo entrarían a formar parte las muestras procedentes del acuífero de Balanegra, así como unas cuantas muestras del acuífero de Aguadulce, ya que el límite entre ambos acuíferos está establecido por un salto en el nivel piezométrico, no por un cambio en las características químicas de las aguas (Navarrete, 1992).

El Análisis Discriminante (AD) es una técnica estadística que permite estudiar las diferencias entre dos o más grupos de objetos con respecto a varias variables simultáneamente. Se reduce el número de variables a una, dos o más nuevas variables (llamadas "variables canónicas"), que son combinación de las anteriores y que vienen expresadas por una función discriminante FD (Vallejo, 1992), de tal manera que son capaces de identificar los grupos previamente construidos.

El objetivo básico de este análisis es determinar si en función de las variables con las que hemos caracterizado a los grupos éstos quedan suficientemente discriminados. Se trata de ver qué variables son más efectivas y eficientes en la diferenciación. El estudio de la discriminación puede utilizarse, asimismo, para confirmar una clasificación ya establecida a partir de la utilización del ACP, método estadístico basado en la misma técnica, pudiendo ser contrastados estos resultados con los obtenidos mediante la utilización del análisis tipo

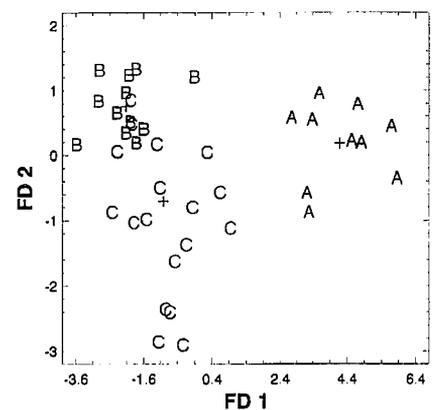


Fig. 3.- Representación gráfica de las funciones discriminantes para el paso 3

Fig. 3.- Plot of discriminant functions for step 3

"cluster". Puede haber individuos cuyos valores, según funciones discriminantes, indiquen que estarán mejor situados en un grupo diferente del que estaban adscritos antes del análisis; el AD indica el número de observaciones mal clasificadas y sugiere el grupo con cuyas características relevantes se identifica (Johnston, 1991), pudiendo atribuir o asignar a un individuo, del que no conocemos a qué grupo pertenece a priori, a un grupo en función de la información que poseemos.

El orden de introducción de variables mediante el método Stepwise ("paso a paso") está listado en la tabla 2. En un primer paso el 30% de los individuos no se encuentra bien clasificado, llegando a ser el nivel de significación de 0.5. La correlación canónica, que se utiliza para ver la relación entre los grupos y la FD, es en este caso de 0.89 y 0.11 para la primera y segunda FD, respectivamente, siendo mayor esta relación cuanto más se aproxime a 1. En el segundo paso el número de indivi-

Muestra	Clase	Nºobserv.	T (°C)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	Conduct. (µS/cm)	pH	IS _c	IS _d	logP _{co2}
Manantiales	A	10	16.7	34.8	30.2	238.5	441	8.13	+0.43	+1.03	-2.83
Ac. Balanegra	B	12	25.1	47.6	31.0	282.0	736	7.41	+0.03	+0.24	-1.99
Ac. Aguadulce	C	18	22.2	61.7	50.4	273.6	1242	7.39	-0.03	+0.20	-2.00

Tabla 1.- Valores medios para las variables medidas y derivadas

Table 1.- Mean values for measured and derived variable.

Variables medidas		Variables calculadas
Paso 1	pH	IS _c
Paso 2	pH, HCO ₃ ⁻	IS _c
Paso 3	pH, HCO ₃ ⁻	IS _c , logP _{co2}
Paso 4	pH, HCO ₃ ⁻ , T	
Paso 5	pH, HCO ₃ ⁻ , T, Ca ²⁺	
Paso 6	pH, HCO ₃ ⁻ , T, Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Conduct.	IS _c , logP _{co2} , IS _d

Tabla 2.- Entrada de variables en el Análisis Discriminante

Table 2.- Variables entered in the Discriminant Analysis

duos mal clasificados sigue siendo el mismo; sin embargo mejora un poco la correlación con respecto a la FD 2. El tercer paso (Tabla 3), en el cual los grupos son separados por una combinación de las variables medidas - pH y HCO₃⁻ - y las variables calculadas - IS_c y logP_{co2} -, es suficiente para separar todos los individuos de las clases A y B, mientras tan sólo un 10% del total de individuos seleccionados, asignados a la clase C, no aparece bien clasificado, siendo más afín a la clase B (Fig. 3); los valores de correlación canónica respecto a las funciones discriminantes son 0.94 y 0.56. En este paso los grupos son separados con un nivel de significación de 0.007. En pasos sucesivos aumenta el porcentaje de individuos mal clasificados así como el nivel de significación, siendo en el sexto paso tan sólo del 7.5% el número de malas clasificaciones; sin embargo el nivel de significación es 0.08. Las tres clases de aguas procedentes de materiales carbonatados

distinguidas sobre una base hidrogeológica han sido mostradas a través de sus variables geoquímicas, las cuales se han utilizado para caracterizarlas así como para establecer su diferenciación.

Consideraciones finales

La utilización del AD permite distinguir aguas de distinta procedencia, o bien tener criterios capaces de incluir futuros análisis a grupos previamente estructurados. Podemos disponer de un gran número de variables fisicoquímicas, muchas de las cuales pueden estar relacionadas, oscureciendo la estructura esencial del sistema. A través de esta técnica se puede aislar la verdadera contribución de cada variable o de cada combinación de ellas al conocimiento del sistema hidrogeológico. Los parámetros elegidos así como el modo en que varían pueden ser utilizados no sólo para caracterizar un tipo de agua, sino también para definir su evolución geoquímica.

	A	%	B	%	C	%	N.C.
A	10	100	0	0	0	0	0
B	0	0	12	100	0	0	0
C	0	0	4	22	14	78	4

Tabla 3.- Matriz de clasificación para el paso 3 del Análisis Discriminante. (N.C.- nº de malas clasificaciones)

Table 3.- Classification Matrix for step 3 of the Discriminant Analysis. (N.C.- Nº misclassified)

Agradecimientos

Trabajo realizado en el marco del Proyecto AMB92-0211 financiado por la CICYT.

Referencias

- Appelo, C. A. J; Postma, D. (1993): *A. A. Balkema*, 536 p.
- Balanyá, J. C.; García Dueñas, V. (1987): *C. R. Acad. Sci. Paris*, 307, II, 929-933.
- Johnston, R. J. (1991): *Longman S.T.*, 280 p.
- Langmuir, D. (1971): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 1034-1056.
- Navarrete, F. (1992): *Tesis Univ. Granada*, 435 p.
- Pulido Bosch, A.; Navarrete, F.; Molina, L.; Martínez Vidal, J. L. (1991): *Wat. Sci. Tech.*, 24, 87-96.
- Vallejo, G. (1992): *Univ. Oviedo, Serv. Public.*, 286 p.