

# Hidrogeoquímica de las aguas minerales de la Península Ibérica

## *Hydrogeochemistry of mineral water in Iberian Peninsula*

P. Moratilla (\*) y J.G. Yélamos (\*\*)

(\*) C/ Virgen de las Mercedes, 1. Arganda del Rey. 28500 Madrid.

(\*\*) Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. C-VI, Universidad Autónoma. 28049 Madrid. E-mail: javier.yelamos@uam.es

### ABSTRACT

One hundred and fifty-five different Spanish mineral water analysis have been assessed in order to study the hydrochemical facies and ground-water patterns of evolution. After identifying which type of aquifer belongs each one of the analyses, these have been classified in six lithological groups. The analysis of this data base indicates the following conclusions: 1) as was to be expected, salinity is related to the solubility of aquifer lithology, but the set of maximum values of total dissolved solid is found in CO<sub>2</sub>-rich waters, 2) it does not seem to exist chloride-sulphate hydrochemical facies with low bicarbonate concentration, neither sodium-magnesium facies with calcium equivalents lower than 20 % and 3) the path-way of chemical evolution for ground water is not so simple as the classic series of Chebotarev, or at least, they appear several different patterns in function of the lithological groups; thus, ground water in hard rocks changes from calcium-bicarbonate water to sodium-chloride facies, or there are two independent patterns of change in the lithological group formed by gypsum and salt.

**Key words:** ground water, mineral water, hydrogeochemistry, Spain

Geogaceta, 28 (2000), 101-104  
ISSN: 0213683X

### Introducción

Las aguas subterráneas denominadas como minerales siempre han tenido una atención especial en el campo de la hidrogeología, de manera que son numerosos los estudios en los que se aporta información sobre su calidad química y, en menor medida, del tipo de acuífero del que se captan. Además, las aguas envasadas de los tipos mineral natural y minero-medicinal deben indicar su composición química en la etiqueta de su envase. Otras tres características a destacar sobre las aguas minerales en general, y las ibéricas en particular, son:

1.- Representan la calidad química de las aguas subterráneas en estado natural. Cabe suponer que un agua mineral envasada no está afectada por contaminación; además, el punto de envasado puede disponer de un perímetro de protección, alrededor del cual se regulen o prohíban las actividades potencialmente contaminantes.

2.- Las aguas minerales envasadas hispanas se captan en todo tipo de litologías que pueden almacenar y transmitir agua, con la excepción de los acuíferos formados por los sedimentos aluviales en las márgenes de los ríos.

3.- El conjunto de todos los tipos de aguas minerales es representativo de la

calidad química general del agua en los acuíferos. Redondo *et al.* (1995) muestran cómo no hay diferencias significativas en las concentraciones de iones mayoritarios, entre una base de datos de 76 análisis de aguas minerales envasadas hispanas comparada con otra base de datos relativa a la calidad química de aguas continentales americanas.

El objetivo primordial del presente trabajo se plantea tomando en consideración la suma de las cuatro características anteriores: se trata de realizar un estudio global de la calidad química de las aguas subterráneas, facies hidroquímicas y pautas de evolución, a partir de una base de datos formada por análisis químicos de aguas minerales hispanas, clasificadas en función de la litología de acuífero que se explota para el envasado.

### Metodología

La realización del presente estudio comprendió cuatro etapas básicas:

1.- Recopilación de datos de análisis químicos. Se obtuvieron 442 análisis, la mitad a partir de la información analítica que aparece en los envases de aguas minerales y la otra mitad procedente de varias decenas de referencias bibliográficas, especialmente de informes internos del ITGE.

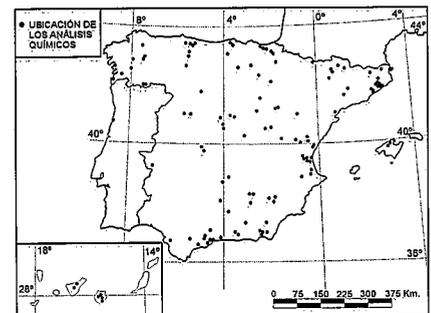


Fig.1.- Situación de los 155 análisis químicos de aguas minerales.

Fig.1.- Location of 155 mineral water chemical analyses.

2.- Identificación del acuífero al que pertenece el punto de agua envasada. Para algunos análisis existían estudios hidrogeológicos previos, pero en la mayor parte de los casos la identificación se realizó situando el punto de agua sobre cartografía geológica de la serie MAGNA. Toda la información recopilada en estas dos primeras fases aparece estructurada, con indicación de las distintas fuentes de información, en los anexos de la tesis de licenciatura de Moratilla (1999).

% ACUMULADO

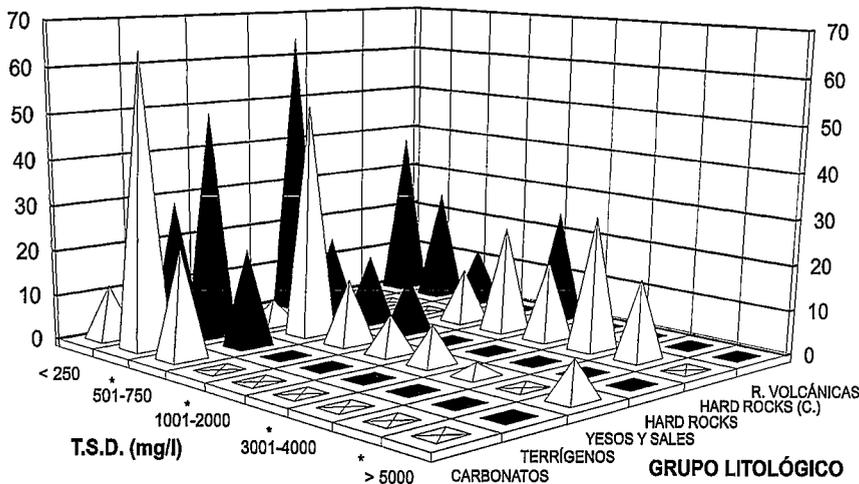


Fig.2.- Histograma de valores de total de sólidos disueltos.

Fig.2.- Total dissolved solid values represented by vertical bar graphs.

3.- Aplicación de controles a los análisis químicos, como el error en el balance cationes-aniones, coherencia entre valores de conductividad y salinidad, y comparación entre análisis de un mismo punto de agua pero procedentes de diferentes fuentes de información; tras estos controles se seleccionaron 155 análisis pertenecientes a otros tantas captaciones o manantiales. La situación de éstos se recoge en la figura 1, pudiéndose apreciar como tienen una aceptable distribución por todo el territorio nacional.

4.- Análisis de toda la información hidrogeológica e hidrogeoquímica recopilada, previamente al cual, los 155 puntos de agua y análisis químicos se agruparon en los seis grupos litológicos que se describen a continuación:

**Grupos litológicos**

1.- Acuíferos en carbonatos, grupo que incluye todas aquellas aguas envasadas cuyo acuífero está formado por calizas, dolomías o mármoles, independientemente de la edad de las rocas.

2.- Acuíferos en materiales terrígenos, que engloban marcas envasadas en acuíferos siliciclásticos con porosidad intergranular. Principalmente correspondientes a las cuencas terciarias del Duero y Tajo.

3.- Un tercer grupo en el que se incluyen aquellas aguas cuyo acuífero son materiales sedimentarios pero que en su circulación se ponen en contacto con minerales muy solubles (yesos y sales). Quizás, el ejemplo más característico, sean los acuíferos carbonatados jurásicos cuyos límites impermeables los constituyen las arcillas, yesos y sales del Keuper.

4.- Aguas envasadas en captaciones sobre hard rocks, o rocas de naturaleza plutónica y metamórfica. Se exceptúan los mármoles que, debido a su mineralogía, entran en el grupo de acuíferos en carbonatos.

5.- Otro grupo de acuíferos que también están sobre hard rocks, pero con la peculiaridad de que son aguas carbónicas, de manera que desprenden burbujas de CO<sub>2</sub> en el manantial o en la obra de captación.

6.- Aguas envasadas subterráneas en materiales de naturaleza volcánica. Este grupo engloba, casi exclusivamente, las marcas situadas en las Islas Canarias.

**Análisis de la salinidad**

En la figura 2 se puede observar un histograma tridimensional que representa la distribución de la salinidad, expresada como el total de sólidos disueltos (TSD), para los 155 análisis químicos seleccionados y clasificados en función del grupo litológico. Sobre este diagrama cabe indicar las siguientes observaciones:

1.- Los análisis en acuíferos carbonatados y en materiales terrígenos muestran la misma distribución de salinidad. Esta coincidencia parece indicar que los procesos que controlan el valor del TSD son los mismos en ambos grupos litológicos.

2.- El grupo litológico de yesos y sales es el que alcanza valores más altos de salinidad, siendo el único con puntos cuyo valor de total de sólidos en disolución supera los 5 gr/l. El máximo corresponde a los 83 gr/l que contiene la salmuera sulfatada sódica de las aguas de Carabaña. No obstante, cerca de la mitad

de los análisis presentan concentraciones relativamente bajas, de menos de 1 gr/l; este hecho parece estar indicando un proceso de mezcla de aguas, entre unas que circulan por un acuífero sedimentario con calidad química similar a la de las aguas en carbonatos y terrígenos, y otras líneas de flujo que sí que se ponen en contacto con los bordes impermeables del acuífero, en los cuales aparecen los yesos y las sales.

3.- Los acuíferos en hard rocks son los que presentan una menor salinidad, tal como cabe esperar a priori por su mineralogía silicatada, de menor solubilidad que en los grupos antes comentados: un 60 % de los análisis tienen un TSD inferior a 250 mg/l.

4.- Las aguas más salinas, en términos generales y teniendo en cuenta el valor medio, son las aguas carbónicas sobre hard rocks. Casi un 90 % de los análisis superan 1 gr/l de TSD. A pesar de tratarse de rocas formadas por minerales poco solubles, el CO<sub>2</sub> les confiere una gran agresividad o capacidad para la disolución. Constituyen un claro ejemplo de cómo el tipo de litología puede, en ciertos casos, dejar de ser el factor primordial que controle la calidad química de las aguas subterráneas. En el caso presente, ese factor sería el aporte de ese gas CO<sub>2</sub>, que casi con toda probabilidad, tiene un origen profundo.

5.- Las aguas subterráneas en rocas volcánicas son las que presentan una mayor irregularidad en valores de salinidad. Esto pudiera ser un mero efecto de su escaso número (tan solo 8 análisis), de manera que no parece conveniente sacar conclusiones al respecto.

**Diagramas Piper-Hill-Lángèlier**

El análisis de las distintas facies hidroquímicas presentes y su evolución se realiza a partir del clásico diagrama de Piper-Hill-Lángèlier, representado en la figura 3. Éste se muestra descompuesto en seis gráficos individuales, uno para cada grupo litológico, más el gráfico superior en el que está representado el conjunto de los 155 análisis.

Tomando en consideración las áreas del gráfico superior donde aparecen nuestros análisis, más la representación de los datos de otros 152 análisis de aguas envasadas europeas presentados por Zuurdeeg y Van Der Weiden (1985), así como los aportados por Rogers (1989) en un amplio estudio hidrogeoquímico (1393 análisis), se obtiene que pueden representarse aguas de todo tipo sobre el diagrama de Piper, salvo en cuatro áreas concretas marcadas como A, B, C y D en la figura 3.

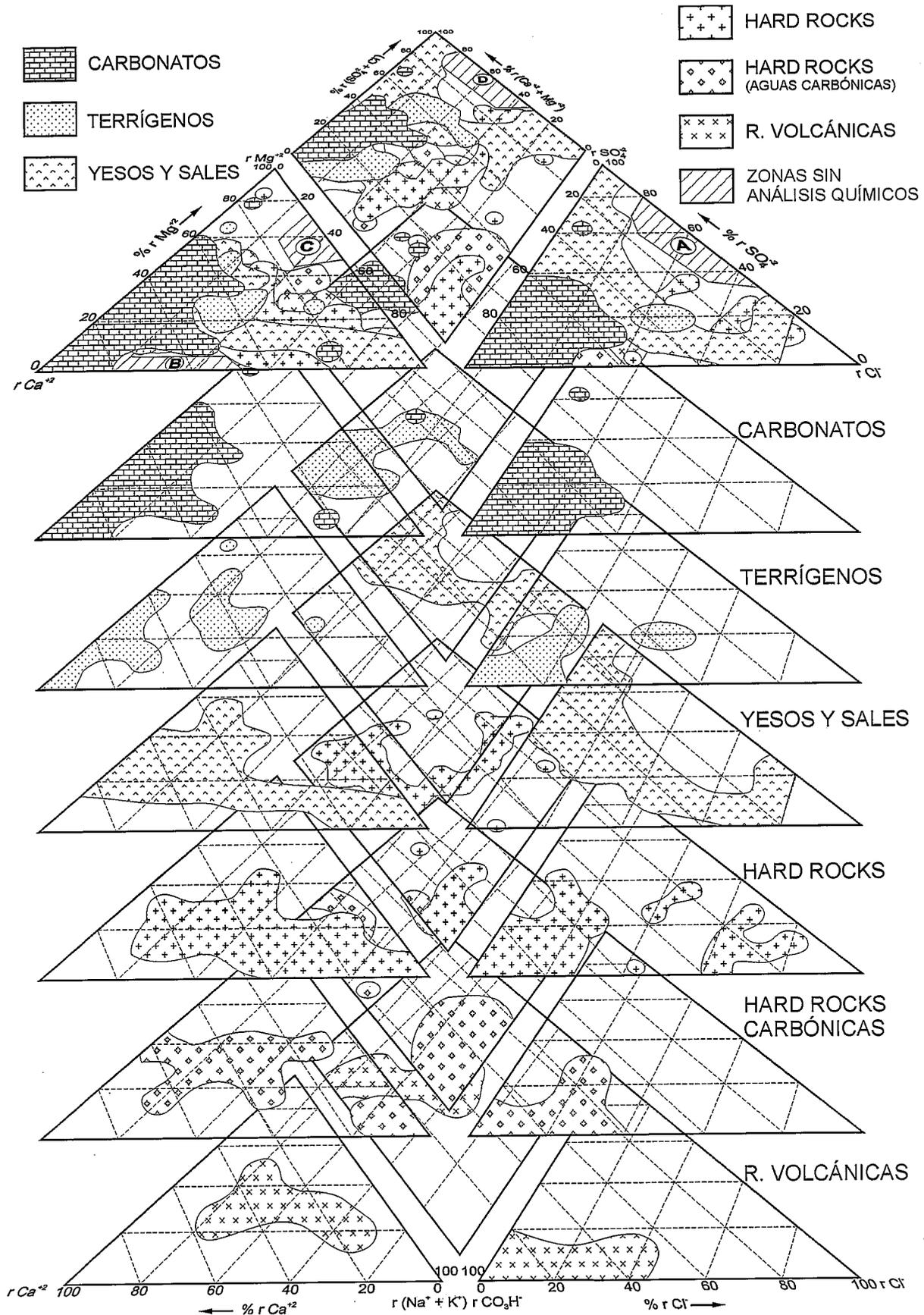


Fig.3.- Representación de los análisis químicos sobre un gráfico Piper-Hill-Lángèlier, en función del tipo de litología de cada acuífero.

Fig.3.- Chemical analyses represented in Piper-Hill-Lángèlier diagram, taking in consideration the lithology of aquifers.

La *región A*, localizada en el triángulo de aniones, señala una ausencia de facies hidrogeoquímicas cloruradas-sulfatadas con nulo o escaso bicarbonato. Este hecho puede ser debido a la diferente solubilidad entre el sulfato más frecuente (el yeso) y la sal más generalizada (la halita). Si un agua subterránea se pone en contacto con yesos (pero sin sales) adquirirá una facies sulfatada-cálcica. En el caso de que haya halita en el medio acuífero, la facies será de tipo clorurada-sódica. Pero si en la litología aparecen ambos minerales, dada la mayor solubilidad del cloruro sódico frente al sulfato cálcico, parece ser que no se originan aguas en las que ambos aniones (cloruro y sulfato) se encuentren con valores intermedios, sino que tenderá a prevalear el cloruro.

La *región B*, en el triángulo de cationes, presenta una ausencia de aguas subterráneas de composición mixta cálcico-sódica, con predominio del primer catión y ausencia (o mínimo contenido) de magnesio. Una posible explicación consiste en considerar que las aguas en carbonatos tienden a ser claramente cálcicas o cálcico-magnésicas, lo que da lugar a que existan análisis en el sector a la izquierda de la zona B; en cambio, los que están situados hacia la derecha corresponden a aguas en hard rocks, que adquieren su salinidad mediante procesos diferentes a los que actúan en acuíferos carbonatados.

El triángulo de cationes tiene una segunda zona de vacío (C) en la que se podría denominar como facies mixta magnésico-sódica con ausencia (o mínimo contenido) en calcio. Existen aguas de facies magnésica y también aguas con alto contenido en sodio, pero no parece que se origine la facies hidroquímica mixta. Esto puede interpretarse como que no hay ninguna relación evolutiva entre esas dos facies. Las aguas subterráneas de composición magnésica tienden a proceder de aguas de facies cálcica, y las de marcado carácter sódico se originan a partir de facies mixtas cálcico-magnésico-sódicas, en vez de magnésicas puras.

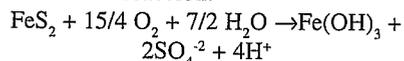
El área de vacío marcada con la letra D resulta, simplemente, de combinar las zonas A, B y C anteriores sobre el diagrama romboidal.

Con relación a los diagramas de Piper individuales para cada grupo litológico, las aguas subterráneas en acuíferos calcáreos muestran una tendencia a concentrarse en las facies bicarbonatadas cálcicas y/o cálcico-magnésicas; de esta manera cabe suponer que la evolución hidrogeoquímica es de términos bicarbonatados cálcicos hacia aguas bicarbonatadas cálcico-magnésicas.

Escasas observaciones se pueden realizar con referencia a las aguas en materiales terrígenos. No parece detectarse una tendencia evolutiva clara; únicamente cabe señalar que la facies hidrogeoquímica más característica corresponde a la bicarbonatada cálcica.

Las aguas subterráneas en yesos y sales muestran un claro contraste con la calidad química de los dos grupos litológicos anteriores: las facies hidrogeoquímicas predominantes son las sulfatadas y cloruradas que parecen proceder desde los dos caminos evolutivos diferentes anteriormente comentados, dejando el área de vacío marcada con la letra A en el gráfico de Piper superior.

La representación de las aguas en hard rocks muestra una ausencia de facies hidroquímica sulfatada. La facies bicarbonatada es la mayoritaria mientras que también son abundantes las aguas cloruradas. La presencia secundaria de sulfatos contrasta con la idea generalizada de que la oxidación de la pirita, mineral frecuente en las rocas plutónicas y metamórficas, es una importante fuente de sulfatos en las aguas subterráneas a través de la reacción:



También hay una ausencia de facies magnésicas, mientras que hay un claro conjunto de análisis intermedios entre términos cálcicos y sódicos. Estas dos observaciones vienen a indicar que la evolución de las aguas subterráneas en hard rocks es desde facies bicarbonatadas cálcicas, directamente hacia términos clorurados sódicos.

Las aguas carbónicas en hard rocks tienen una evolución similar al caso anterior, en lo relativo a cationes: paso de facies cálcicas hacia sódicas. Sin embargo el carácter bicarbonatado es mucho más claro, como es previsible en aguas que reciben un importante aporte de CO<sub>2</sub>, sin

tanta dispersión de valores en el gráfico romboidal; parece concluirse que la evolución general de este tipo de aguas es más simple, desde facies bicarbonatadas cálcicas hacia términos bicarbonatados sódicos.

## Conclusiones

1.- La salinidad de las aguas subterráneas se relaciona, principalmente, con la mayor o menor solubilidad de la litología que forma el acuífero, tal como cabría esperar de partida. Sin embargo, las mayores salinidades en conjunto, no aparecen en aguas subterráneas en contacto con materiales muy solubles (yesos y sales), sino en el grupo de las aguas carbónicas sobre hard rocks.

2.- No parece que se den en la naturaleza aguas subterráneas de facies hidroquímica mixta sulfatada-clorurada (no menos del 20 % de epm de bicarbonato) ni facies catiónica sódico magnésica de bajo contenido en calcio.

3.- A grandes rasgos, las pautas evolutivas se adaptan a la clásica serie de Chevotat: a medida que un agua evoluciona pasa de cálcica a sódica y de bicarbonatada, a sulfatada para finalizar siendo de facies clorurada. Sin embargo, dependiendo del grupo litológico aparecen diferentes recorridos. Las aguas subterráneas en rocas sedimentarias muy solubles (yesos y sales) parecen evolucionar hacia términos sulfatados cálcicos o, por el contrario, clorurados sódicos, pero sin términos intermedios entre estos dos extremos. Para el grupo de las hard rocks, las facies hidroquímicas pasan de bicarbonatadas cálcicas a cloruradas sódicas, sin pasar por ser aguas de naturaleza sulfatada, ni magnésica.

## Referencias

- Moratilla, P. (1999): *Tesis de Licenciatura*. Facultad de Geología de Madrid. 169 pp.
- Redondo, R., Yélamos, J. y Yepes, J. (1995): *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, 20: 17-31.
- Rogers, R.J. (1989): *Ground Water*, 27 (5): 690-712.
- Zuurdeeg, B.W. y Van Der Weiden, M.J.J. (1985): *Geothermics, thermal-mineral waters and Hydrogeology*. Theophostus Publishers: 235-264.